



Reconstruction de la variabilité des eaux intermédiaires par l'étude géochimique des coraux profonds

Audrey Lutringer-Paquet

► To cite this version:

Audrey Lutringer-Paquet. Reconstruction de la variabilité des eaux intermédiaires par l'étude géochimique des coraux profonds. Océan, Atmosphère. Université Paris Sud - Paris XI, 2005. Français. NNT : . tel-00159102

HAL Id: tel-00159102

<https://theses.hal.science/tel-00159102>

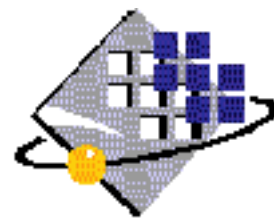
Submitted on 2 Jul 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



**UNIVERSITE PARIS XI
UFR SCIENTIFIQUE
D'ORSAY**



N° D'ORDRE :

THESE

Présentée

Pour obtenir

**Le GRADE de DOCTEUR EN SCIENCES
DE L'UNIVERSITE PARIS XI ORSAY**

Réalisée au Laboratoire des Sciences du Climat et l'Environnement

Par

Audrey LUTRINGER-PAQUET

**Sujet : Reconstruction de la variabilité des eaux intermédiaires par l'étude
géochimique des coraux profonds**

Soutenue le 20 Octobre 2005 devant la commission d'examen composée de :

M. Jean-Pierre CUIF

M. Laurent LABEYRIE

Mme. Catherine PIERRE

M. Tjeerd VAN WEERING

M. Gilles REVERDIN

M. Dominique BLAMART

M. Norbert FRANK

Président du jury

Directeur de thèse

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Responsable CEA - Invité

Invité

AVANT-PROPOS

Cette thèse est le résultat de la somme de toutes les rencontres scientifiques et personnelles des trois années passées ; c'est pourquoi je tiens à remercier ici toutes celles et ceux qui, par leurs compétences et/ou leur présence ont contribué à la réalisation de ce projet.

Les coraux profonds ont fait leur entrée au Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement grâce à Laurent Labeyrie, mon directeur de thèse, qui a proposé l'étude géochimique des premiers spécimens prélevés lors des campagnes des projets européens ECOMOUND-GEOMOUND. Son enthousiasme et ses idées novatrices ont été une importante ressource depuis le stage de licence et tout au long de ce doctorat. Merci pour toute la confiance qui m'a été accordée.

Dominique Blamart, mon encadrant CEA, a été, pour moi, un support inestimable, tant par ses compétences de géochimiste que par le soutien et les conseils qu'il m'a prodigués depuis mon arrivée au laboratoire. Ce fut un réel plaisir de travailler ensemble. Sa grande curiosité scientifique a non seulement été le moteur de nombreuses collaborations mais aussi une importante stimulation intellectuelle. Un grand merci aussi pour ta disponibilité infaillible au fil des ans.

Le trio des français des réunions de travail ECOMOUND-GEOMOUND ne serait pas complet sans Norbert Frank, de l'équipe géochronologie, à qui je dois toute mon initiation aux datations $^{230}\text{Th}/\text{U}$ des coraux profonds. Un grand merci pour la patience et les longues heures de spectro. Nos fréquentes discussions et son enthousiasme pour mes résultats ont été un soutien précieux.

J'ai ainsi pu bénéficier des connaissances et du savoir-faire de trois spécialistes qui m'ont permis d'aborder des domaines aussi variés que la paléocéanographie, la géochimie et la géochronologie. Je les remercie vivement tous les trois.

Je souhaite exprimer toute ma gratitude envers les membres du jury qui m'ont fait l'honneur de participer à l'évaluation de ce travail.

Je tiens à remercier Jean-Pierre Cuif, qui, en tant que spécialiste des bio-minéralisations, a accepté de présider ce jury. Je suis très reconnaissante envers Catherine Pierre, chargée de recherche au Laboratoire d'Océanographie et du Climat à PARIS VI d'une part pour m'avoir accueilli et permis d'utiliser le Micromill qu'elle venait d'acquérir ; et d'autre part pour avoir accepté d'être rapporteur de cette thèse en tant que spécialiste des isotopes stables de l'oxygène et du carbone dans l'océan. Tjeerd Van Weering, spécialiste des monts carbonatés, m'a fait l'honneur d'accepter le rôle de rapporteur de ce mémoire de thèse rédigé en français et d'assister à la soutenance à Orsay ; je l'en remercie vivement. Mes remerciements vont aussi à Gilles Reverdin, océanographe, chargé de recherche au Laboratoire d'Océanographie et du Climat à PARIS VI, pour ses remarques constructives et sa participation à l'évaluation de ce travail.

Grâce aux membres de l'IPEV et de l'IFRTP, et tout particulièrement à Yvon Balut et Gérard Jugie, j'ai eu la chance d'embarquer en 2001 à bord du Marion DUFRESNE afin de collecter le matériel nécessaire à cette étude. Je les remercie sincèrement, ainsi que les personnes qui ont participé à la Mission GEOSCIENCE MD 123, équipe scientifique et logistique (notamment David Van Rooij et Anneleen Foubert) sans oublier les marins et toute l'équipe malgache.

Je suis très reconnaissante envers André Freiwald, professeur à l'Institut de Paleontologie d'Erlangen en Allemagne, et Jean-Pierre Henriët, professeur au Renard Centre of Marine Geology en Belgique pour m'avoir fourni plusieurs spécimens de coraux nécessaires à ce travail.

Laurent Turpin et Pascale Delecluse, directeurs du Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (unité mixte de Recherche CEA-CNRS 1572), m'ont accueilli au LSCE et je les remercie vivement de m'avoir permis de réaliser ce travail dans d'excellentes conditions.

Au sein de ce laboratoire j'ai eu la chance d'être intégrée à l'équipe « Paleoceans », dirigée par Elsa Cortijo. Je tiens à la remercier chaleureusement pour nos longues discussions scientifiques et amicales, pour le soutien, les conseils et la disponibilité exemplaire malgré les contraintes imposées par le rôle de chef d'équipe. Un grand merci aussi pour la patience et le temps consacré à me former à l'identification de quelques foraminifères, et pour la relecture attentive de mon manuscrit ... pendant les vacances.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Jean-Claude Duplessy pour son aide et l'intérêt qu'il a porté à mes travaux. Nos discussions scientifiques et ses encouragements ont été une grande stimulation au cours de ces trois années.

Par son écoute et son soutien, Elisabeth Michel m'a souvent aidé au cours de ce doctorat. Ses conseils et ses connaissances en matière de $\delta^{13}\text{C}$ de l'océan m'ont souvent été d'un grand secours. Encore merci pour la relecture attentive de ma thèse sur la route des vacances !

J'ai beaucoup apprécié les discussions (scientifiques ou non) avec Anne Juillet-Leclerc. Je la remercie vivement pour ses conseils et ses encouragements.

Stéphane Scaillet, Pascal Yiou et Alain Mazaud m'ont aidé pour les calculs statistiques et je les remercie de leur aide et de leurs patientes explications.

Je suis très reconnaissante envers Pascale Braconnot pour nos discussions « Holocène » et l'événement à 6000 ans.

Merci à Christophe Colin qui m'a aidé dans les démarches administratives. Merci aussi pour toute l'attention et l'enthousiasme portés à mes travaux.

Merci aussi à Jean-Louis Reyss pour avoir tenté les mesures ^{210}Pb et ^{90}Sr sur les coraux...
« *work in progress* »

Je souhaite exprimer ma reconnaissance envers Fatima Mansouris, Sébastien Ricaud, Fabien Dewilde Brigitte Le Coat et Jérôme Tessier sans qui les coraux et les foraminifères ne sauraient pas parler ! Merci aussi pour les petits coups de pouce lors de la préparation des échantillons.

Martine Paterne a réalisé dans son équipe les datations ^{14}C des coraux et je la remercie vivement, ainsi que toute l'équipe du ^{14}C pour leur collaboration et l'intérêt porté à mes travaux.

Un grand merci à Gulay Isguder, pour son efficacité inégalable et toute l'aide fournie pendant ces trois années. Je remercie aussi Jérôme Tessier, Alain Jégou et Eric Manceau pour les fréquents « dépannages » techniques. Florence Aptel, documentaliste du laboratoire, a souvent été d'un grand secours, et je la remercie.

L'équipe administrative, Delphine Roussel, Maryse Mouveroux, Sabrina Formuso, Ilda Scignac, Stéphanie Galot, Carole Hoint et Josy Walter m'ont souvent aidé et renseigné dans mes démarches, je leur en suis très reconnaissante.

Merci aux membres de la commission de suivi des thèses, au passé..., au présent, et surtout au futur !

Je remercie bien évidemment tous ceux du laboratoire, qui de près ou de loin, m'ont encouragé au long des trois années passées et qui ont rendu, par leur présence, ce séjour au LSCE très agréable: Brigitte Le Coat (entre Gueret et le Cap Horn), Hélène Valladas, Nathalie Nebout, Marie-Françoise Le Cloarec, Claire Waelbroeck, Christine Hatte, Ullah Ezat. Merci à Nicolas Caillon pour le champagne des grandes occasions. Un grand merci à Hervé Guillou pour m'avoir accepté dans son bureau à mes débuts, pour les conseils et la bonne humeur. Merci à Irène Lefèvre pour les macros. Merci à Christophe Rabouille, Bruno Bombled, Sophie Ayrault et toute l'équipe du midi pour les rigolades. Je garderai d'excellents souvenirs du troisième étage, avec toutes celles et ceux qui le rendent ou l'ont rendu si vivant et avec qui j'ai partagé d'agréables moments : Karima, Karine, Bruno L., Marine, François, Hélène, Eline, Silvia, Jeanne et Vincent (mille mercis pour toutes les émotions partagées au cours de ces trois années de thèse. Beaucoup de bonheur à tous les trois !), Caroline, Aline, Didier, Gwenaëlle, Marta, Stéphanie, Mélina, Sophie, Boris, Marie, Thomas, Laure et Camille.

Je tiens aussi à remercier mes amis de toujours : Coralie et Quentin qui m'ont épaulé, encouragé comme en toutes circonstances.

Un grand merci à toute ma grande et belle famille (dans tous les sens du terme !), la présence et le soutien de chacun a été un atout majeur.

Merci à mes parents qui m'ont toujours encouragé dans mes études, merci pour la culture et la curiosité que vous avez su développer en moi et qui ont rendu cette expérience réalisable.

Une attention toute spéciale pour mon Olivier dont la présence et la patience ont souvent adouci bien des choses. 2005 fut pour nous une année bien remplie, pleine de bonnes choses, grâce à ton amour et ton soutien de tous les jours. De tout mon cœur : merci.

CETTE THESE A ETE FINANCEE PAR LE COMMISSARIAT À L'ENERGIE ATOMIQUE ET L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES ET TECHNIQUES NUCLEAIRES SOUS LA FORME D'UN CONTRAT DE FORMATION PAR LA RECHERCHE.

UNE PARTIE DES RESULTATS DE CE TRAVAIL A ETE FINANCEE PAR LA CEE DANS LE CADRE DES PROJETS EUROPEENS ECOMOUND-GEOMOUND.

« Le commencement de toutes les sciences c'est l'étonnement que les choses sont ce qu'elles sont. »

Aristote

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE 1

SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE :

DECOUVERTE D'UN OUTIL POTENTIEL POUR LE TRAÇAGE DE LA VARIABILITE DES EAUX INTERMEDIAIRES

..... 7

1. Une problématique récente : la variabilité des eaux intermédiaires 9
2. Les coraux profonds : découverte et intérêts paléo-océanographiques 11

A. DESCRIPTION ET CROISSANCE DES CORAUX 13

I. Le corail 13

1. Généralités 13
 - a) *Taxonomie et éléments de biologie* 13
 - b) *Modes de vie des coraux* 14
2. Morphologie et microstructures coralliennes 15
 - a) *Les éléments du squelette (Cairns, 1981)* 15
 - b) *Les cristaux d'aragonite* 16

II. Sclérochronologie et taux de croissance 18

1. Sclérochronologie et bandes de croissance 19
 - a) *Sclérochronologie* 19
 - b) *Bandes de croissance* 19
2. Mesures du taux de croissance dans les coraux profonds 21
 - a) *Les outils pour déterminer le taux de croissance des coraux* 21
 - b) *Taux de croissance des coraux profonds* 22

B. LES TRACEURS PALÉO-ENVIRONNEMENTAUX DANS LES CORAUX PROFONDS 24

I. Le fractionnement des isotopes stables de l'oxygène et du carbone dans les coraux 24

1. Généralités	24
2. Les isotopes stables dans les coraux	26
a) <i>La variabilité isotopique à l'échelle macroscopique</i>	26
b) <i>La répartition des isotopes dans le corail : échelle microscopique</i>	27
3. Interprétations de la variabilité isotopique, mécanismes de fractionnement isotopique	29
a) <i>Les sources d'oxygène et de carbone pour la synthèse de l'aragonite</i>	29
b) <i>Le fractionnement cinétique</i>	32
c) <i>L'influence du pH sur le fractionnement isotopique</i>	34
4. Calibration en température du signal isotopique des coraux profonds	37
a) <i>La calibration en température proposée par Smith et al. (2000)</i>	37
 C. ROCKALL ET PORCUPINE : DES SITES D'ÉTUDE PRIVILÉGIÉS ...	41
I. Circulation thermohaline en Atlantique Nord.....	41
1. Sur la boucle de circulation océanique globale.....	41
2. Les masses d'eaux de sub-surface et intermédiaires	42
II. Monts carbonatés et écosystème corallien.....	45
1. Les monts carbonatés et l'hydrodynamisme associé.....	45
a) <i>Les reliefs sous-marins</i>	45
b) <i>Aspects hydrodynamiques</i>	49
2. Un écosystème méconnu à protéger	50

CHAPITRE I :

LE SIGNAL TEMPERATURE DANS LES CORAUX PROFONDS

.....	53
-------	-----------

1. Contexte et stratégie	55
a) <i>Calibration de Smith et al. 2000 et données microstructurales</i>	55
b) <i>Stratégie</i>	56
2. Matériel et choix de l'échantillonnage	57
a) <i>Matériel</i>	57
b) <i>Choix de l'échantillonnage</i>	61
3. Résultats isotopiques	64

4. Applicabilité de la méthode de Smith et al. (2000)	68
5. Importance de l'échelle d'analyse	69
a) Répartition isotopique et mécanisme de fractionnement	69
b) Variabilité isotopique et température	71
c) Synthèse	73
6. Reproductibilité de la méthode	74
a) Stratégie d'échantillonnage	74
b) Comparaison des différents secteurs d'échantillonnage et conséquences sur la précision de la détermination des températures	75
c) Synthèse	78
7. Commentaire sur l'équation empirique des paléo-températures dérivée des données isotopiques des coraux profonds	80
a) Fractionnement isotopique de l'aragonite précipitée à l'équilibre isotopique avec l'eau de mer	80
8. Bilan	81
PUBLICATION : Paleo-temperatures from deep-sea corals : scale effects (in Cold-Water Corals and Ecosystems, Freiwald A. et Roberts J.M. eds)	85

CHAPITRE II

LA VARIABILITE HOLOCENE DANS LE CHENAL DE ROCKALL

.....	105
1. Contexte et stratégie	105
a) Application de la méthode de Smith et al. 2000 et Adkins et al. 2003	105
b) Rockall : site d'étude intéressant	106
2. Matériel et méthodes	106
a) Matériel	106
b) Méthodes	108
3. Le cadre temporel	112
a) Méthodes de datation	112
b) Ages des coraux	112
c) Échelle d'âge	115
4. Les analyses isotopiques des coraux	116

a) Correction du fractionnement isotopique aragonite/calcite	118
b) Variations isotopiques des coraux sur l'Holocène.....	119
5. Comparaison de l'enregistrement isotopique des coraux à celui des foraminifères de la carotte MD 01-2454G.....	120
a) Procédure	120
b) Signal isotopique des foraminifères	120
6. Variabilité décennale récente	126
a) L'oscillation nord Atlantique	127
b) Impacts sur les valeurs de $\delta^{13}C_{DIC}$	131
c) Impacts sur le signal de résolution séculaire à millénaire	134
7. Variabilité séculaire à millénaire de l'Holocène	136
a) Variabilité Holocène sur le bassin Irlandais	136
b) Evènements majeurs vus par les coraux profonds du chenal de Rockall sur les derniers 10 000 ans	138
• La tendance actuelle	138
• L'optimum climatique médiéval.....	139
• Que s'est-il passé il y a 5000 ans ?.....	140
c) Elargissement de la zone étudiée.....	141
8. Bilan	143

CHAPITRE III

CONDITIONS DE CROISSANCE DES CORAUX PROFONDS ET VARIATIONS HYDROGRAPHIQUES

.....	145
1. Contexte et stratégie	147
a) Contexte	147
b) Stratégie	149
2. Matériel et méthodes	150
3. Accumulation des coraux dans les monts carbonatés	152
a) Morphologie des carottes.....	152
b) Âges des coraux	152

c) Taux d'accumulation	156
4. L'enregistrement de la carotte MD 01-2463G	160
a) Âges des coraux	160
b) Analyses isotopiques	160
c) Perturbations sédimentaires et scénario de mise en place des coraux	163
5. Périodes favorables à la croissance des coraux profonds.....	165
a) Enregistrement de la carotte MD 01-2459G	167
b) La base des carottes.....	167
6. Une histoire des monts carbonatés du bassin de Porcupine et du chenal de Rockall.....	169
a) Absence de corail durant le dernier épisode glaciaire dans le bassin de Porcupine et dans le chenal de Rockall.....	169
b) Déplacement des conditions favorables à la croissance des coraux pendant la dernière période glaciaire	171
c) Impacts sur la structure des monts carbonatés	174
d) La re-colonisation Holocène	174
7. Les conditions hydrographiques favorables au développement des coraux profonds de la marge continentale ouest européenne.....	175
a) Température et salinité	175
b) Influence de la composante méditerranéenne de l'eau.....	177
8. Conclusions	179

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES 181

REFERENCES 189

ANNEXES 209

A.FICHES TECHNIQUES

Echantillonnage des coraux	211
I. Principes	211
II. Echantillonnage macroscopique	211
III. Echantillonnage microscopique, utilisation du Micromill®.....	211

1. Préparation du matériel	212
2. Procédure	213
IV. Mesures isotopiques	213

Analyse statistique 214

I. Estimer les paramètres de droites de régression et leurs erreurs.....	214
II. Estimer l'erreur sur le $\delta^{18}\text{O}_i$	214
III. Comparer des $\delta^{18}\text{O}_i$	215

Datations des coraux 216

I. Datations $^{230}\text{Th}/\text{U}$	216
1. Principe de la méthode.....	216
2. Préparation des échantillons	217
II. Datations ^{14}C	217

Données utilisées pour réaliser la figure 3 du Chapitre I. 219

Données utilisées pour réaliser la figure 14 du Chapitre II..... 224

Données utilisées pour réaliser la figure 18 du Chapitre II..... 225

Rapport des radiographies des carottes GEOMOUND 227

B. PUBLICATIONS 229

- Adkins JF, Boyle EA, Curry WB, Lutringer A (2003) **Stable Isotopes in deep-sea corals and a new mechanism for "vital effects"**. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 67: 1129-1143..... 229
- Blamart D, Rollion-Bard C, Cuif J-P, Juillet-Leclerc A, Lutringer A, Van Weering T, Henriot J-P (2005) **C and O isotopes in a deep-sea scleractinian coral (*Lophelia pertusa*) related to skeletal microstructure**. In: Freiwald A, Roberts JM (eds.) *Cold-water Corals and Ecosystems*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (pp 1005-1020) 244
- Frank N, Lutringer A, Paterne M, Blamart D, Henriot J-P, Van Rooij D, Van

Werinng T (2005) **Deep-water corals of the northeastern Atlantic margin : carbonate mound evolution and upper intermediate water ventilation water ventilation during the Holocene.** In: Freiwald A, Roberts JM (eds.) Cold water Corals and Ecosystems. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (pp 113-133) 260

LISTE DES FIGURES

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

<u>Figure 1</u> : Représentation simplifiée de la circulation thermo-haline.	10
<u>Figure 2</u> : Sections nord-sud de l’océan Atlantique montrant les variations de la composition isotopique du gaz carbonique dissous dans l’océan actuel et dans l’océan glaciaire. (Duplessy, (1988)).....	11
<u>Figure 3</u> : Répartition de quelques coraux profonds (Bubblegum, Lophelia, Oculina, Gorgones et coraux mous) (adapté de OCEANA, protecting the world’s oceans, « <i>Deep sea Corals, out of sight but no longer out of mind</i> », 2002).....	12
<u>Figure 4</u> : Schéma montrant les diverses parties de l’anatomie du squelette corallien. (adapté de Cairns, 1981)	15
<u>Figure 5</u> : Dessin montrant les microstructures des différents éléments morphologiques du squelette corallien. (adapté de Lazier et al. 1999).....	17
<u>Figure 6</u> : Centres de calcification à l’extrémité croissante d’une septe de corail (<i>Favia stelligera</i>), vus au microscope électronique à balayage. (Photo, J.P. Cuif, 1997).....	18
<u>Figure 7</u> : Coupe transversale de l’extrémité croissante d’une septe de corail (<i>Favia stelligera</i>), vue au microscope électronique à balayage. (Photo, J.P. Cuif, 1997).....	18
<u>Figure 8</u> : (A) Radiographie d’une coupe transversale d’un corail de surface ayant incorporé les radionucléides issus des essais atomiques. (B) autoradiographie du même échantillon. Knutson et al. (1973)	22
<u>Figure 9</u> : Coupe transversale d’une septe de <i>Desmophyllum cristagalli</i> . Le diagramme représente les résultats des micro-analyses isotopiques effectuées à partir de cette coupe : le	

$\delta^{18}\text{O}$ est représenté en fonction de la distance au bord droit de la septa selon les microstructures visualisées sur la coupe. Adkins et al. (2003).....	27
<u>Figure 10</u> : Diagramme $\delta^{13}\text{C}$ vs $\delta^{18}\text{O}$ pour deux coraux profonds <i>Desmophyllum cristagalli</i> , un venant du Pacifique Sud et l'autre des fjords du Chili. Adkins et al. (2003)	28
<u>Figure 11</u> : Schéma explicatif possible pour la calcification des coraux. Adkins et al. (2003).....	30
<u>Figure 12</u> : Diagramme représentant les proportions de H_2CO_3 , HCO_3^- et CO_3^{2-} présents dans une solution aqueuse en fonction du pH.....	31
<u>Figure 13</u> : Diagramme $\delta^{18}\text{O}$ des espèces carbonatées dissoutes dans l'eau en fonction des proportions de ces différentes espèces carbonatées et donc en fonction du pH de la solution. Adkins et al. (2003)	35
<u>Figure 14</u> : Représentation schématique du modèle de fractionnement proposé par Adkins et al. (2003).....	36
<u>Figure 15</u> : Moyenne des valeurs $\delta^{18}\text{O}$ mesurées sur des <i>Porites</i> prélevés entre 0 et 6 m de profondeur, en fonction de la température de l'eau de mer dans laquelle les coraux ont grandi. Weber et Woodhead, (1972).....	38
<u>Figure 16</u> : Diagramme $\delta^{18}\text{O}$ vs $\delta^{13}\text{C}$ pour un corail profond. Principe de la méthode de Smith et al. (2000).....	39
<u>Figure 17</u> : Diagramme ($\delta^{18}\text{O}_{\text{aragonite du corail}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{eau de mer}}$) quand ($\delta^{13}\text{C} = \delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$) d'après la droite de régression $\delta^{18}\text{O}$ vs. $\delta^{13}\text{C}$, par rapport à la température de l'eau de croissance du corail. Smith et al. (2000)	40
<u>Figure 18</u> : Mouvement des eaux de surface chaudes (en traits pleins) alimentant les mers Nordiques pour la formation d'eau profonde en Atlantique Nord. Dickson et Brown, (1994).....	42

<u>Figure 19</u> : Localisation des monts carbonatés nord atlantiques au large de l'Irlande	43
<u>Figure 20</u> : Digramme salinité en fonction de la densité et de la latitude à 20°W. Arhan et King, (1995).....	44
<u>Figure 21</u> : Diagramme température potentielle en fonction de la salinité pour les eaux intermédiaires nord atlantique. Van Aken et al. (2000)	46
<u>Figure 22</u> : Profil sismique perpendiculaire à la pente dans la région du mont Belgica. De Mol et al. (2002).....	47
<u>Figure 23</u> : Profil sismique montrant 5 monts carbonatés reposant sur une surface d'érosion (en trait noir) et enfouis sous du sédiment. De Mol et al. (2002)	49

CHAPITRE I

<u>Figure 1</u> : $\delta^{18}\text{O}$ des fibres aragonitiques et des centres de calcification échantillonnés à l'aide d'un Micromill [®] en fonction de leur position dans le corail Adkins et al. (2003).....	56
<u>Figure 2</u> : Photographies et inventaire des différents coraux <i>Lophelia pertusa</i> prélevés vivants et utilisés dans cette étude	58
<u>Figure 3</u> : Diagramme $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau (‰, SMOW) en fonction de la salinité	60
<u>Figure 4</u> : Vue en lumière réfléchie d'une lame mince de 300 μm d'épaisseur, effectuée à partir d'une coupe transversale dans un calice de <i>L. pertusa</i>	63
<u>Figure 5</u> : Valeurs $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$ de la section effectuée dans le calice C3b du corail MD 01-2454G	64
<u>Figure 6</u> : Distribution gaussienne des résidus de l'ensemble des points d'analyse du calice C7b par rapport à la droite de régression estimée par la méthode des moindres carrés.....	67

<u>Figure 7</u> : Valeurs $\delta^{18}\text{O}$ sur deux sections du corail MD 01-2454G dans les calices C1 secteur a et calice C7b secteur b (<i>Lophelia pertusa</i>).....	69
<u>Figure 8</u> : Diagramme $\delta^{18}\text{O}/\delta^{13}\text{C}$ pour les différents coraux prélevés vivants en Mer de Norvège, Atlantique Nord et Mer Méditerranée.....	72
<u>Figure 9</u> : Diagramme $\delta^{18}\text{O}/\delta^{13}\text{C}$ de l'ensemble des calices échantillonnées dans le corail MD 01-2454G.....	73
<u>Figure 10</u> : Diagramme $\delta^{18}\text{O}/\delta^{13}\text{C}$ des deux secteurs échantillonnés dans le calice C1 (C1a et C1b).....	76
<u>Figure 11</u> : Diagramme $\delta^{18}\text{O}/\delta^{13}\text{C}$ des 3 secteurs échantillonnés dans le calice C7b (a, b et c) dans le corail MD 01-2454G	77
<u>Figure 12</u> : Diagramme $\delta^{18}\text{O}/\delta^{13}\text{C}$ des duplicats du secteur C7b (c et c') dans le corail MD 01-2454G	78
<u>Figure 13</u> : Diagramme $\delta^{18}\text{O}/\delta^{13}\text{C}$ de l'ensemble des secteurs échantillonnés à l'échelle microscopique dans le calice C7b du corail MD 01-2454G. Les barres d'erreur des points correspondent à la reproductibilité externe des mesures, estimée à partir des analyses des duplicats du secteur C7b (c et c').....	79
<u>Figure 14</u> : Distribution des résidus des points par rapport à la droite de régression des moindres carrés en fonction du $\delta^{13}\text{C}$	79
<u>Figure 15</u> : Diagramme Température (°C) par rapport à la différence $\delta^{18}\text{O}$ de l'aragonite – $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de précipitation (‰PDB) pour les coraux profonds analysés par Smith et al. (2000,) Böhm et al. (2000), Grossman et Ku, (1986), Rahimpour-Bonab et al. (1997) et cette étude	81

CHAPITRE II

<u>Figure 1</u> : Carte de localisation des différentes carottes contenant des coraux et prélevées lors du leg 2 de la mission océanographique MD 123 GEOSCIENCES	107
<u>Figure 2</u> : Images Scopix de la carotte MD 01-2454G	109
<u>Figure 3</u> : Tronçon de carotte ouvert selon une fenêtre permettant d'accéder aux coraux et au sédiment sans les déplacer.....	110
<u>Figure 4</u> : Exemple de numérotation des calices d'un corail et de son archivage avant manipulation	111
<u>Figure 5</u> : $d^{324}\text{U}$ initial calculé, en fonction de la profondeur du corail dans la carotte	114
<u>Figure 6</u> : Ages $^{230}\text{Th}/\text{U}$ calculés et corrigés de l'excès de ^{230}Th venant de l'eau de mer en fonction de la profondeur des coraux dans la carotte.....	115
<u>Figure 7</u> : Valeurs $\delta^{18}\text{O}_i$ à l'équilibre isotopique avec l'eau de mer calculée à partir de la composition isotopique des coraux de la carotte MD 01-2454G et converties en équivalent calcite, en fonction de la profondeur dans la carotte (a) , en fonction de l'âge des coraux estimés par datations $^{230}\text{Th}/\text{U}$ (b)	120
<u>Figure 8</u> : Variations des valeurs $\delta^{18}\text{O}$ des foraminifères planctoniques (<i>G. bulloides</i>) et benthiques (<i>P. arimenensis</i>) de la carotte MD 01-2454G en fonction de la profondeur dans la carotte	121
<u>Figure 9</u> : Comparaison des $\delta^{18}\text{O}_i$ des coraux profonds convertis en équivalent calcite, avec l'enregistrement isotopique ($\delta^{18}\text{O}$) des foraminifères planctoniques (<i>G. bulloides</i>).....	122
<u>Figure 10</u> : Comparaison des $\delta^{18}\text{O}_i$ des coraux profonds, convertis en équivalent calcite, avec l'enregistrement isotopique ($\delta^{18}\text{O}$) des foraminifères benthiques (<i>P. arimenensis</i>) corrigé du fractionnement biologique de 0,64‰.....	122

<u>Figure 11</u> : Comparaison des $\delta^{18}\text{O}_i$ des coraux profonds convertis en équivalent calcite, avec l'enregistrement isotopique ($\delta^{18}\text{O}$) des foraminifères planctoniques (<i>G. bulloides</i>) en fonction de l'âge extrapolé à partir des datations $^{230}\text{Th}/\text{U}$ des coraux et ^{14}C des <i>G. bulloides</i>	124
<u>Figure 12</u> : Comparaison des $\delta^{18}\text{O}_i$ des coraux profonds, convertis en équivalent calcite, avec l'enregistrement isotopique ($\delta^{18}\text{O}$) des foraminifères benthiques (<i>P. arimenensis</i>) corrigé du fractionnement biologique de 0,64‰, en fonction de l'âge extrapolé à partir des datations $^{230}\text{Th}/\text{U}$ des coraux et ^{14}C des <i>G. bulloides</i>	124
<u>Figure 13</u> : Age des foraminifères planctoniques <i>G. bulloides</i> en fonction de l'âge des coraux à la même profondeur dans la carotte MD 01-2454G	125
<u>Figure 14</u> : Mesures de température entre 700 et 800 m de profondeur dans les bassins de Rockall et de Porcupine sur les trente dernières années.....	126
<u>Figure 15</u> : Illustration des configurations NAO + et NAO – et de leur conséquences sur les précipitations, l'extension de glace de mer et l'intensité des vents	128
<u>Figure 16</u> : Profil hydrographique de salinité et température potentielle de l'eau entre 42°W et 13°W entre 50° et 57° N (Données WOCE).....	129
<u>Figure 17</u> : (a) Diagramme température/salinité montrant les différents profils envisagés en fonction de l'index NAO : NAO positive (comme en 1992) et NAO négative (comme en 1997) (Bersch et al. 2002)	130
<u>Figure 17</u> : (b) Evolution de la densité de l'eau de mer en fonction de la longitude à 55°N	131
<u>Figure 18</u> : Diagramme $\delta^{18}\text{O}_i$ des coraux, converti en équivalent une calcite, par rapport au $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ de l'eau de mer	133

<u>Figure 19</u> : Enregistrement isotopique $\delta^{18}\text{O}_i$ des coraux (corrigé du fractionnement aragonite calcite) en fonction de l'âge et lissage de la courbe avec une moyenne glissante sur trois points	135
<u>Figure 20</u> : Enregistrement isotopique $\delta^{18}\text{O}_i$ des coraux (corrigé du fractionnement aragonite calcite) (axe de droite) en fonction de l'âge, comparé à l'enregistrement isotopique $\delta^{18}\text{O}$ de la stalagmite de Crag Cave en Irlande de l'ouest (McDermott et al. 2001)	137
<u>Figure 21</u> : Modèle proposé par Renssen et al. (2005) mettant en évidence l'épaississement de la couche de mélange en Mer du Labrador au cours des derniers 5000 ans	139
<u>Figure 22</u> : Enregistrement isotopique $\delta^{18}\text{O}_i$ des coraux (corrigé du fractionnement aragonite calcite) en fonction de l'âge, et enregistrement isotopique $\delta^{13}\text{C}$ des foraminifères benthiques (<i>C. wuellerstorfi</i>) du site ODP 980 (Oppo et al. 2003).....	141
<u>Figure 23</u> : Enregistrement isotopique $\delta^{18}\text{O}$ de la stalagmite de Crag Cave en Irlande de l'Ouest en fonction de l'âge, comparé à l'enregistrement $\delta^{18}\text{O}$ de la stalagmite de Soreq Cave en Israël (Bar-Matthews et al. 2003)	142

CHAPITRE III

<u>Figure 1</u> : Mise en évidence des monts carbonatés dans le bassin de Porcupine par sonar latéral	148
<u>Figure 2</u> : Microbathymétrie du mont Thérèse, réalisée avec le ROV Victor au cours de la campagne CARACOLE. Jan Opdercke, Ifremer	148
<u>Figure 3</u> : Vue vidéo du sommet du mont Thérèse	149
<u>Figure 4</u> : Carte de localisation des carottes prélevées au cours de la campagne en mer GEOSCIENCE MD 123 (Sept. 2001).....	151

<u>Figure 5</u> : Exemple d'une image SCOPIX (EPOC, Université Bordeaux I) montrant les squelettes de coraux à l'intérieur de la carotte MD 01-2459G	153
<u>Figure 6</u> : Diagramme présentant l'âge des coraux mesurés par $^{230}\text{Th}/\text{U}$ (rond noirs) et ^{14}C (triangles rouges) et présentés en ans cal. BP par rapport à leur profondeur dans la carotte MD 01-2455G	156
<u>Figure 7</u> : Diagramme présentant l'âge des coraux mesurés par $^{230}\text{Th}/\text{U}$ (rond noirs) et ^{14}C (triangles rouges) et présentés en ans cal. BP par rapport à leur profondeur dans les carottes MD 01-2454G, MD 01-2459G et MD 01-2463G	158
<u>Figure 8</u> : Variations des valeurs $\delta^{18}\text{O}$ des foraminifères planctoniques (<i>G. bulloides</i>) de la carotte MD 01-2463G en fonction de la profondeur dans la carotte.....	161
<u>Figure 9</u> : Variations des valeurs $\delta^{18}\text{O}$ des foraminifères benthiques (<i>P. arimenensis</i> , <i>M. barleanum</i> , <i>C. wuellerstorfi</i>) et des coraux (<i>L. pertusa</i>) de la carotte MD 01-2463G en fonction de la profondeur dans la carotte	162
<u>Figure 10</u> : Variations des valeurs $\delta^{18}\text{O}$ des foraminifères planctoniques (<i>G. bulloides</i>) et des coraux (<i>L. pertusa</i>) de la carotte MD 01-2463G en fonction de la profondeur dans la carotte.....	164
<u>Figure 11</u> : Hypothèse d'accumulation des coraux dans la carotte MD 01-2463G	166
<u>Figure 12</u> : Images SCOPIX (Van Rooij et al. 2002) de la carotte MD 01-2459G	168
<u>Figure 13</u> : Carte montrant les différentes morphologies des carottes selon leur emplacement géographique.....	170
<u>Figure 14</u> : Figure extraite de Schröder-Ritzrau et al. (2005), mettant en évidence les âges des coraux prélevés à différentes localités dans l'Atlantique Nord, la Mer Méditerranée, et la Mer de Norvège	172

<u>Figure 15</u> : Figure extraite d'Auffret et al. (2002) montrant l'importance de la couverture de glace et ses flux au niveau de l'Angleterre et de l'Irlande	173
<u>Figure 16</u> : Illustration des configurations hydrographiques actuelle (Holocène) et glaciaire dans le bassin est-atlantique.....	176
<u>Figure 17</u> : Schéma extrait de De Mol et al. (2005), montrant l'impact de la sédimentation sur le développement des monts carbonaté	178

FICHES TECHNIQUES

Photographie d'un Micromill®.....	212
-----------------------------------	-----

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE :

Les préoccupations actuelles associées au réchauffement de la planète suscitent de nombreuses interrogations sur l'évolution du climat à venir et ses conséquences sur les prochaines décennies. Afin de pouvoir anticiper ces changements climatiques, il est nécessaire de comprendre les mécanismes et les rétroactions intervenant dans ces phénomènes rapides. Pour cela, l'analyse détaillée des variations passées permet de relier les différents enregistrements climatiques et d'établir des liens de cause à conséquence entre les différents acteurs du climat. Parmi ceux-ci, l'océan occupe un rôle majeur dans la répartition de la chaleur sur la Terre. Les paléo-océanographes se tournent donc de plus en plus vers l'étude des eaux de sub-surface à intermédiaires entre 200 et 2000 m de profondeur, susceptibles d'avoir varié au cours des changements climatiques rapides. Cependant, la variabilité de ces masses d'eau est encore peu documentée en raison du manque d'enregistrements fiables, présentant une résolution temporelle suffisante et pouvant être datés de manière précise et absolue.

Les coraux profonds constituent un matériel potentiel pour répondre à ces attentes. En effet, ces coraux se développent depuis la surface jusqu'à plus de 2000m de profondeur, et principalement dans les eaux de sub-surface à intermédiaires (Freiwald, 1997). De plus, Mikkelsen et al. (1982) et Mortensen et Rapp (1998) ont mesuré des taux de croissance allant de 0,5 à 25mm par an, ce qui permettrait d'avoir un signal avec une résolution temporelle annuelle. En outre, ces coraux peuvent être datés de manière absolue par la méthode $^{230}\text{Th}/\text{U}$ comme l'ont décrit Lomitschka et al. (1999) et Cheng et al. (2000).

L'aptitude des coraux profonds à renseigner sur leurs conditions de croissance a aussi été explorée, notamment par Adkins et al. (1998) qui ont reconstitué des changements rapides de la ventilation océanique à partir d'un spécimen de *Desmophyllum cristagalli*. Cette étude a donc mis en évidence la capacité des coraux à enregistrer les paramètres physico-chimique des eaux qui les baignent.

La température est un des principaux paramètres permettant d'identifier les masses d'eau. En 1953 Epstein et al. ont montré que le rapport normalisé des valeurs isotopiques de l'oxygène ($\delta^{18}\text{O}$) des carbonates biogéniques formés à l'équilibre isotopique étaient des indicateurs de la

température de formation. S'appuyant sur ce principe, de nombreux auteurs, notamment McConnaughey (1989), se sont intéressés aux compositions isotopiques $\delta^{18}\text{O}$ dans les coraux profonds et de surface. Leurs études montrent toutes que les coraux ne précipitent pas leur squelette à l'équilibre isotopique. De plus ils observent une très grande dispersion des valeurs isotopiques de l'oxygène et du carbone avec une corrélation linéaire positive entre les deux valeurs isotopiques. Les auteurs interprètent ce fractionnement en termes d'« effets vitaux » propres à la biologie du corail.

Malgré la complexité du signal isotopique des coraux profonds, Smith et al. (2000) ont proposé une calibration pour retrouver la température de l'eau de mer à partir de la relation linéaire existant entre les rapports isotopique de l'oxygène et du carbone.

Plus récemment, Adkins et al. (2003) et Blamart et al. (2005) se sont intéressés à la répartition des isotopes dans les différentes parties du corail dans le but de comprendre les « effets vitaux ». Ils ont ainsi mis en évidence l'hétérogénéité de cette répartition ce qui a permis de dégager deux mécanismes de fractionnement distincts en fonction des microstructures coralliennes, l'un montrant une relation linéaire entre les deux rapports isotopiques $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$ et l'autre non.

Ces résultats remettent en question l'unique calibration en température proposée par Smith et al. (2000) pour les coraux profonds car cette dernière ne prend en compte qu'un seul type de mécanisme de fractionnement. La complexité biologique du signal isotopique de coraux apparaît donc comme un frein à l'exploitation des données isotopiques en tant que traceur environnemental.

Par ailleurs, au-delà des renseignements paléo-océanographiques que la géochimie des coraux pourrait apporter, la mise en place des colonies coralliennes et la formation des monts sous-marins sur lesquelles elles se développent restent encore inconnues.

C'est dans ce contexte que cette étude a été menée. **Elle vise à reconstruire les variabilités des masses d'eau intermédiaires et de sub-surface à l'aide des coraux profonds et de leur composition isotopique.** Il s'agit, d'une part, d'intégrer la complexité du signal isotopique mise en évidence par Adkins et al. (2003) à la méthode de calcul des températures proposée par Smith et al. (2000) et de tester l'utilisation de cette méthode pour extraire le signal environnemental contenu dans ce matériel ; et d'autre part de regarder l'impact des changements environnementaux sur les coraux eux-mêmes.

La démarche a consisté dans un premier temps à mieux contraindre l'outil « corail profond ». Pour cela, la calibration en température de Smith et al. (2000) a été reprise et améliorée avec la prise en compte de la répartition des isotopes stables de l'Oxygène et du Carbone en fonction des microstructures du corail selon les observations de Adkins et al. (2003). Cette première partie a fait l'objet d'un article dans un livre spécialisé sur les coraux profonds : « Deep-Water Corals and Ecosystems » (Freiwald et Roberts aux éditions Springer, 2005).

Une fois la méthode mise au point et ses limites définies, elle a été appliquée à une série de coraux constituant un enregistrement temporel couvrant les derniers 10 000 ans. L'objectif était de voir si la méthode permettait de mettre en évidence des variations rapides des masses d'eau de sub-surface à intermédiaire au cours du temps. Les coraux choisis provenaient d'une des premières carottes prélevées dans les monts carbonatés des bassins de Porcupine et de Rockall dans le cadre des projets européens ECOMOUND GEOMOUND.

Pour interpréter le signal isotopique obtenu par les coraux, ce dernier a été comparé à celui des foraminifères de la même carotte. Des comparaisons avec des enregistrements terrestres (stalagmites principalement) bien datés ont aussi été faites afin de comprendre les mécanismes climatiques reliant l'océan à l'atmosphère pour ce site, à cette échelle de temps.

Enfin, les séquences d'enregistrement des autres carottes contenant du corail ont été datées et analysées dans le but de déterminer les périodes favorables au développement des coraux. Il s'agissait donc de regarder l'influence des événements climatiques non plus sur l'enregistrement isotopique même, mais sur la présence ou non de corail sur la marge irlandaise dans les bassins de Rockall et de Porcupine. Cette meilleure compréhension des phases de développement corallien permettrait aussi de mieux appréhender l'occurrence des monts carbonatés et du biotope qu'ils représentent.

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE :

Cette partie introduit le vocabulaire propre aux coraux profonds et décrit les connaissances préliminaires à cette étude. Ces connaissances concernent d'une part l'utilisation et la maîtrise des traceurs paléo-environnementaux applicables aux coraux profonds et d'autre part les caractéristiques du site d'étude choisi.

DECOUVERTE D'UN OUTIL POTENTIEL POUR LE TRAÇAGE DE LA VARIABILITE DES EAUX INTERMEDIAIRES

1. Une problématique récente : la variabilité des eaux intermédiaires

L'inertie thermique et la circulation de l'océan permettent de redistribuer la chaleur reçue aux basses latitudes de notre planète vers les plus hautes latitudes. Ainsi l'océan joue un rôle important dans l'évolution du climat de la Terre et sa régulation thermique.

Alors que l'intérêt scientifique s'est longtemps concentré sur les relations entre un compartiment océanique profond et d'un compartiment océanique de surface (Stommel et Arons, 1990 ; Stommel, 1961 ; Broecker, 1982) (figure 1), la prise en compte de la formation des eaux intermédiaires (Duplessy et al., 1988) (figure 2) et de leur évolution apporte un nouvel éclairage sur les changements du climat (Rahmstorf, 1994-1995). Ces eaux, situées à l'interface des deux compartiments précédents, peuvent effectivement être plus réactives aux changements rapides ressentis en surface que les eaux profondes. Les résultats du programme WOCE et notamment Curry et al. (1998-2003), ont d'ailleurs mis en évidence leur variabilité en lien direct avec l'évolution climatique actuelle.

Dans le cadre de modifications climatiques abruptes et incertaines, l'étude de ces masses d'eau et des mécanismes qui gouvernent leur rétroaction sur l'environnement offre donc la perspective de mieux appréhender les réponses de l'océan à des variations climatiques rapides.

Cependant, le mode de formation des eaux intermédiaires et de sub-surface, ainsi que leurs changements au cours du temps sont encore peu documentés. Par ailleurs, la résolution temporelle des enregistrements climatiques obtenus avec les matériels paléo-océanographiques classiques tels les foraminifères sont dépendants du taux de sédimentation. Ce dernier est souvent insuffisant pour permettre un enregistrement à l'échelle séculaire ou décennale. De plus, les sites correspondant aux profondeurs d'eaux intermédiaires se trouvent souvent au niveau des marges continentales. Or ces dernières sont généralement balayées par de forts courants qui perturbent la sédimentation. C'est pourquoi l'étude de la variabilité rapide passée des eaux intermédiaires est encore à développer.

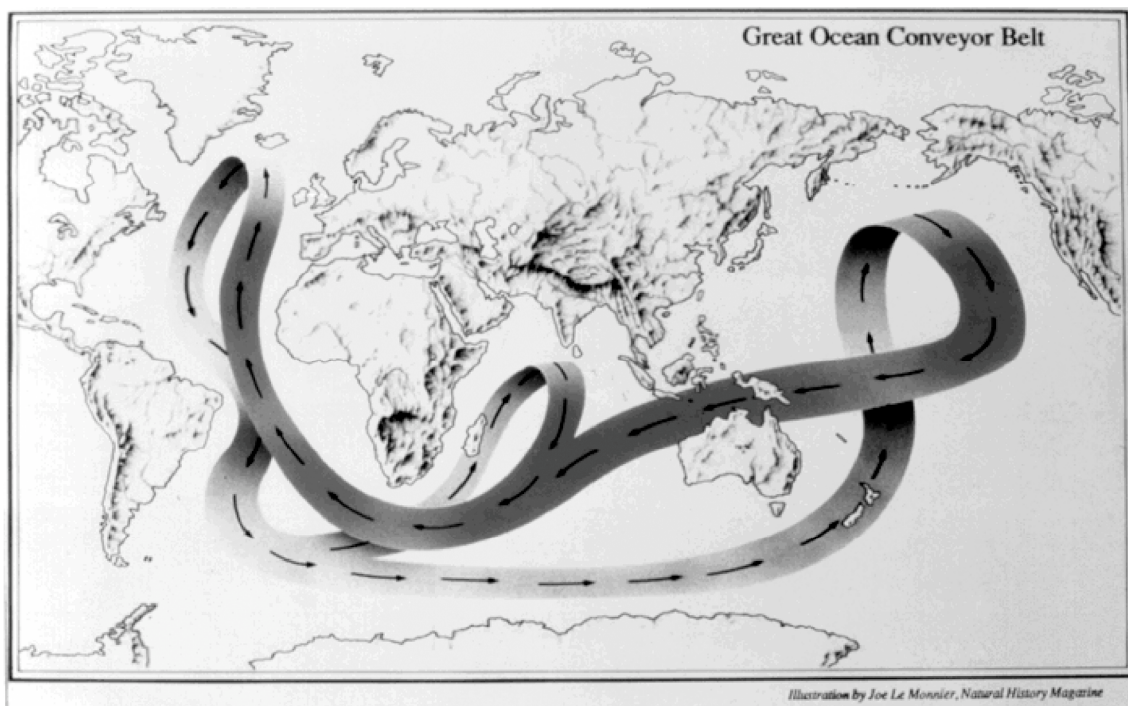


Figure 1 : Représentation simplifiée de la circulation thermo-haline, faisant intervenir deux compartiments océaniques : un compartiment de surface qui plonge en Atlantique Nord pour former un compartiment profond qui remonte dans l'Océan Indien et dans l'Océan Pacifique.

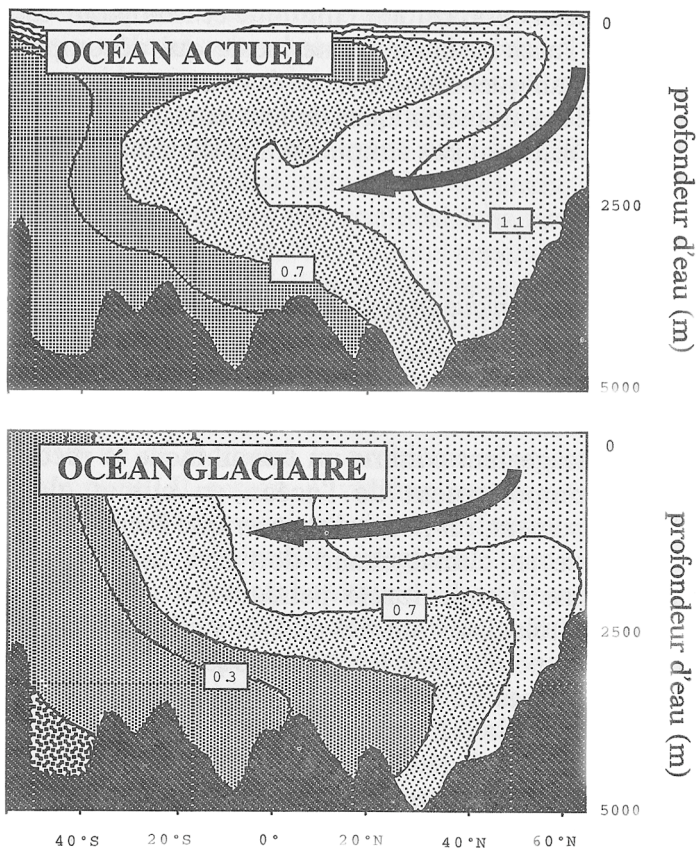


Figure 2: Sections nord-sud de l'océan Atlantique montrant les variations de la composition isotopique du gaz carbonique dissous dans l'océan actuel et dans l'océan glaciaire. Plus les valeurs de composition isotopique sont élevées, plus l'eau de mer correspondante est ventilée. Ces sections montrent qu'au dernier maximum glaciaire, les eaux nord atlantiques plongeaient moins en profondeur qu'actuellement, et formaient ainsi des eaux intermédiaires. (de Duplessy, (1988))

2. Les coraux profonds : découverte et intérêts paléo-océanographiques

Depuis la fin du 19^{ème} siècle, de nombreuses espèces de coraux se développant dans des eaux de sub-surface à intermédiaires ont été découvertes en mer de Norvège, au large de l'Angleterre et de l'Irlande (Report on corals – Deep-sea Madreporia ; Zoology Challenger Expedition, Part VII, 1880). Avec l'expansion récente de la pêche au chalut de nombreuses zones géographiques se sont révélées riches en coraux profonds. Leur recensement montre qu'ils se développent aussi bien dans l'océan Atlantique que dans l'océan Pacifique (Roberts et Hirshfield, 2003) (figure 3). Ainsi les marges continentales sont-elles peuplées de coraux depuis la sub-surface jusqu'à plusieurs milliers de mètres de profondeur.

Les coraux profonds sont comparables aux coraux tropicaux dont la composition isotopique est utilisée depuis de nombreuses années pour reconstruire les variations des eaux tropicales de surface. Ils forment de grandes colonies pouvant atteindre plusieurs mètres de haut, ce qui laisse envisager de longs enregistrements continus des paramètres environnementaux. Ils semblent donc potentiellement présenter les mêmes avantages que les coraux de surface pour

les reconstructions paléo-océanographiques. Cependant cette fois-ci, ce matériel permettrait de retracer la variabilité des eaux de sub-surface à intermédiaires.

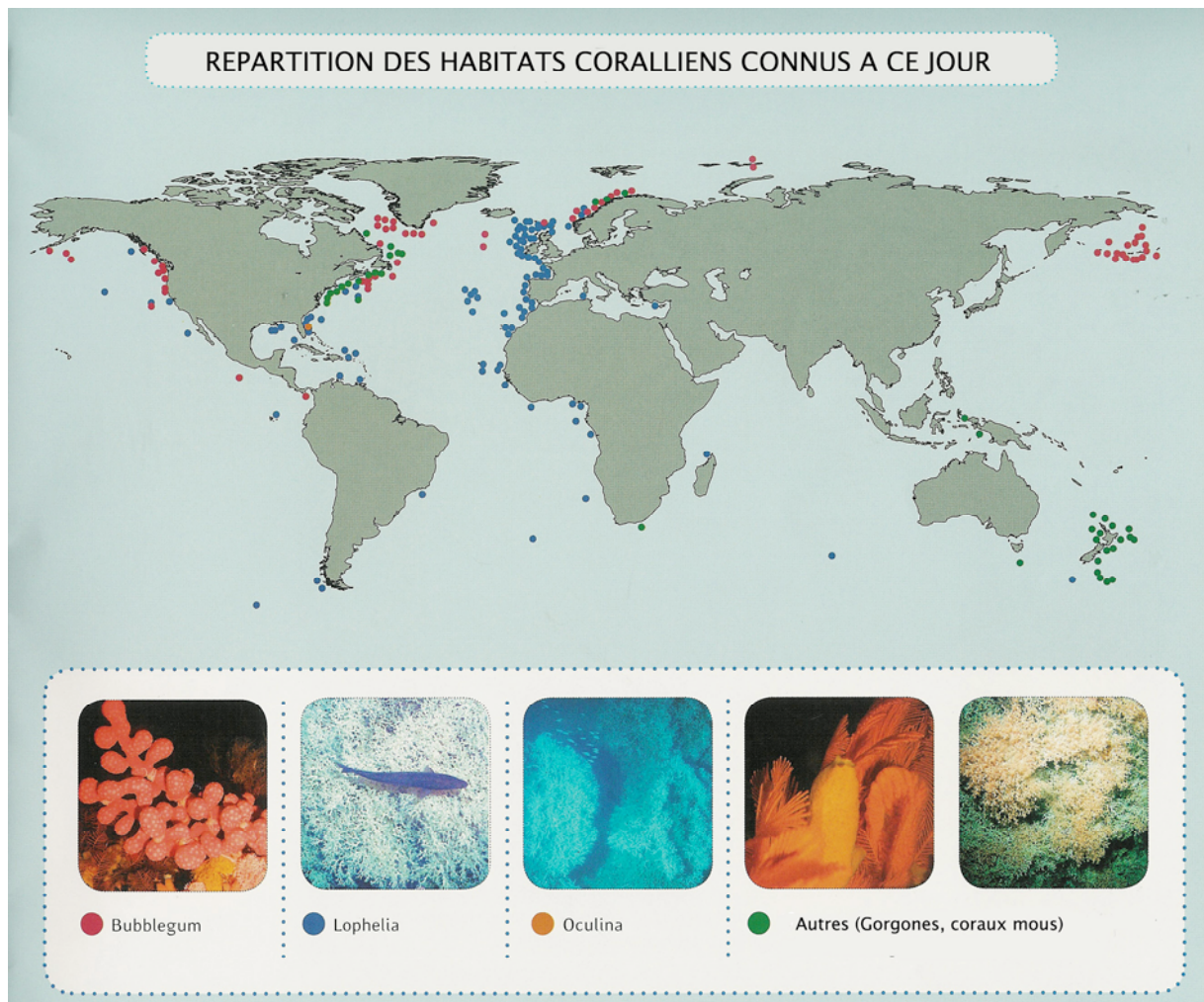


Figure 3: Répartition de quelques coraux profonds (Bubblegum, Lophelia, Oculina, Gorgones et coraux mous) (adapté de OCEANA, protecting the world's oceans, « *Deep sea Corals, out of sight but no longer out of mind* », 2002)

A. Description et croissance des coraux

Pour bien cerner les qualités d'un matériel, il est important de connaître ses possibilités et ses limites d'utilisation. S'agissant d'un organisme vivant, les éléments de son anatomie, sa biologie et son taux de croissance doivent être définis au mieux afin de connaître au maximum les paramètres ou « effets vitaux » susceptibles d'affecter son utilisation.

Il est à noter que les coraux de surface, plus accessibles que les coraux profonds, ont été les premiers étudiés et les observations les concernant sont en grande partie confirmées chez les coraux profonds, à condition qu'elles ne fassent pas intervenir la présence d'une algue symbiotique.

I. Le corail

1. Généralités

a) Taxonomie et éléments de biologie

Les coraux ont été décrits par Jean-André Peyssonnel en 1753 comme des organismes appartenant au règne **animal**. Ce sont des **métazoaires** (organismes pluricellulaires) invertébrés. Ils appartiennent à la famille des **Spongiaires Cnidaire**s (Hatschek, 1888) car ils possèdent des cellules urticantes comme les méduses ou les anémones. Comme ces dernières, les coraux ne sont constitués que de deux couches de cellules formant un sac. Il s'agit donc d'animaux diploblastiques ayant une symétrie radiaire. De plus, ils possèdent une bouche cernée de tentacules, ce qui leur donne un aspect de fleur et leur vaut le nom d'**Anthozoaires** (anthos = fleur, zoo = animal) (Ehrenberg, 1835). Les tentacules sont pourvus des cellules urticantes qui permettent à l'animal de paralyser ses proies (zooplancton). Ces dernières sont ensuite conduites dans la cavité gastro-vasculaire et y sont digérées. Ainsi, malgré la relative simplicité de leur organisation, les coraux possèdent des cellules différenciées spécialisées. Les coraux étudiés en paléo-océanographie possèdent des cellules spécialisées de l'ectoderme qui permettent de construire un squelette en carbonate de calcium sur lequel le polype repose et dans lequel il peut se rétracter en cas de danger. Ce sont des **Scléractiniaires** (Bourne, 1900).

La taxonomie des coraux démontre leur organisation fonctionnelle simple. Derrière cette biologie relativement simple se cache une vaste capacité d'adaptation à des environnements et des modes de vie différents.

b) Modes de vie des coraux

Les coraux, comme tous les êtres vivants, ont développé des stratégies d'adaptation à leur environnement. La plupart des coraux tropicaux vivent en symbiose avec une algue unicellulaire appelée la zooxanthelle. La présence de la zooxanthelle impose à leur hôte de croître dans la zone photique pour permettre la photosynthèse. D'autre part la gamme des températures supportées par l'algue est restreinte, autour de $25^{\circ}\text{C} \pm 4^{\circ}\text{C}$. C'est la raison pour laquelle ces coraux symbiotiques ne se développent que sous les basses latitudes et en surface. Ils forment des récifs de grande taille en se regroupant. Ils augmentent ainsi leur surface d'exposition pour capter un maximum de lumière (tels de grands panneaux solaires). Dans ce cas le squelette est commun à plusieurs individus et ces coraux sont dits «Hermatypiques ».

Au contraire, les coraux dits « *profonds* » ne possèdent pas d'algue symbiote et ne sont pas restreints à une zone géographique particulière. De plus, ils n'ont pas besoin de se regrouper pour mieux capter l'énergie lumineuse. Ces coraux sont donc « Ahermatypiques » car ils ne bâtissent pas de constructions récifales. Ils peuvent cependant vivre en colonies (comme *Lophelia pertusa* (Linnaeus 1758)) ou bien être solitaires (comme *Desmophyllum cristagalli* (Milne-Edwards and Haime, 1848)). Ces deux modes de vie sont possibles grâce aux deux modes de reproduction dont ils disposent : une reproduction sexuée et une reproduction par bourgeonnement (division du polype). Alors que le bourgeonnement permet la formation de colonies de formes variées, la reproduction sexuée permet d'étendre l'aire de répartition de la population corallienne. La fusion des gamètes mâles et femelles donne naissance à une larve dont la mobilité passive permet de disséminer l'espèce au gré des courants. Une fois que la larve *Planula* trouve un substrat pour se fixer, elle se transforme en polype et construit son squelette. Elle pourra éventuellement à son tour fonder une colonie par bourgeonnements successifs.

Les stratégies adaptatives des coraux sont diverses et variées. Il existe ainsi quelque 2 500 espèces de coraux différentes de par le monde. Chacune d'entre elles se distingue principalement par la morphologie de son squelette.

2. Morphologie et microstructures coralliennes

Le squelette des coraux permet à ceux-ci d'avoir un support qui les fixe à un substrat et un abri où ils peuvent se rétracter en cas de danger. Il s'agit d'une « bio-précipitation » de carbonate de calcium sous la forme d'aragonite. Cette bio-minéralisation est induite par des cellules spécialisées appelées cellules calicoblastiques. La morphologie du squelette des coraux est propre à chaque espèce mais tous comportent des éléments communs dont les formes et tailles peuvent varier.

a) Les éléments du squelette (Cairns, 1981)

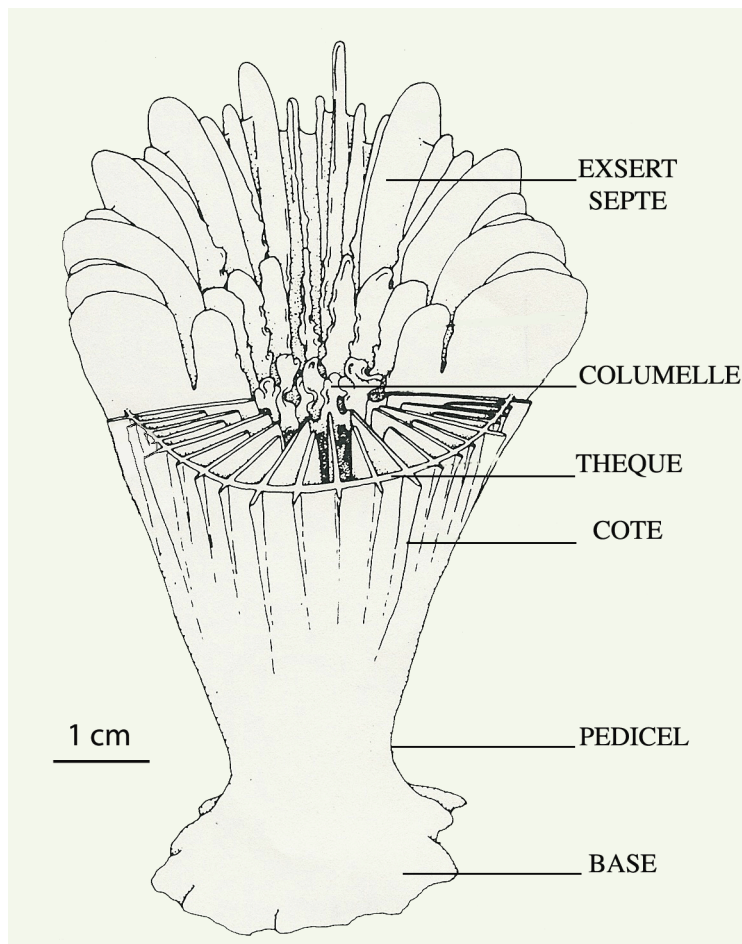


Figure 4 : Schéma montrant les diverses parties de l'anatomie du squelette corallien. (voir dans le texte pour plus de détails). (adapté de Cairns, 1981)

Le squelette du corail est appelé **corallum** (figure 4). Dans le cas des coraux solitaires on distingue souvent une **base** massive qui permet de fixer solidement l'animal à son substrat.

Au dessus de cette base se trouve le **pedicel** qui supporte le **calice**. Qu'ils soient coloniaux ou solitaires l'unité du squelette des coraux est le calice. Il s'agit d'une coupe de forme conique, trochoïde ou cylindrique sur laquelle siège l'animal et dans laquelle il peut rentrer.

Le calice est composé de murs qui donnent la forme principale du squelette. L'ensemble des murs latéraux forme une **thèque**.

Au sein du calice se trouvent des lamelles verticales centripètes appelées **septes**. Ces dernières se prolongent parfois sur la theque en formant des stries verticales ou **cotes**. Lorsqu'elles dépassent de la theque, les parties saillantes sont appelées **exsert**.

Dans certains coraux se trouve une **columelle**. Elle est placée au centre du calice en vis à vis des septes.

La morphologie du squelette des coraux présente divers éléments tous constitués d'aragonite. Ces cristaux d'aragonite constituent donc l'unité de construction du corail.

b) Les cristaux d'aragonite.

Les premières observations par Ogilvie en 1896 des structures coralliennes au microscope optique ont mis en évidence des variations spatiales de couleur dans l'aragonite (figure 5). Au sein du squelette, des bandes blanches en lumière réfléchie se distinguent d'une matrice de couleur plus foncée (Ogilvie, 1896) et apparaissent optiquement plus denses.

Comme ces structures claires se situent toujours au centre des structures plus foncées, Ogilvie a introduit en 1896 le terme de « **centres de calcification** » pour les distinguer. Ce concept a ensuite été repris par Wells en 1956 et confirmé par les analyses de la morphologie des cristaux faites par Johnston (1980) et Gladfelter (1982). En effet, l'analyse des coraux au microscope électronique à balayage montre bien la présence de deux formes de cristaux différents (Le Tissier 1988 ; Hidaka 1991) : les zones blanches en lumière réfléchie correspondent à de petits cristaux mal organisés et en forme de sphérules (Constantz 1986) (figure 6), et les autres cristaux forment des bouquets d'aiguilles ou de fibres (Lazier et al. 1999). De plus, plusieurs auteurs (Cuif et Dauphin 1998, Cohen et al. 2001, Cuif et al. 2003) ont montré que ces cristaux se distinguaient aussi par leur signature bio-géochimique.

L'observation microscopique de la coupe transversale d'une septe laisse apparaître une symétrie axiale de part et d'autre d'une ligne de centres de calcification (Cuif et Dauphin 1998, Lazier et al. 1999). Des bouquets de fibres aragonitiques dont les départs s'enracinent

sur la ligne des centres de calcification font alors l'épaisseur de la septe (Cuif et Dauphin 1998, Lazier et al. 1999, Kleeman 2000 communication personnelle) (figure7).

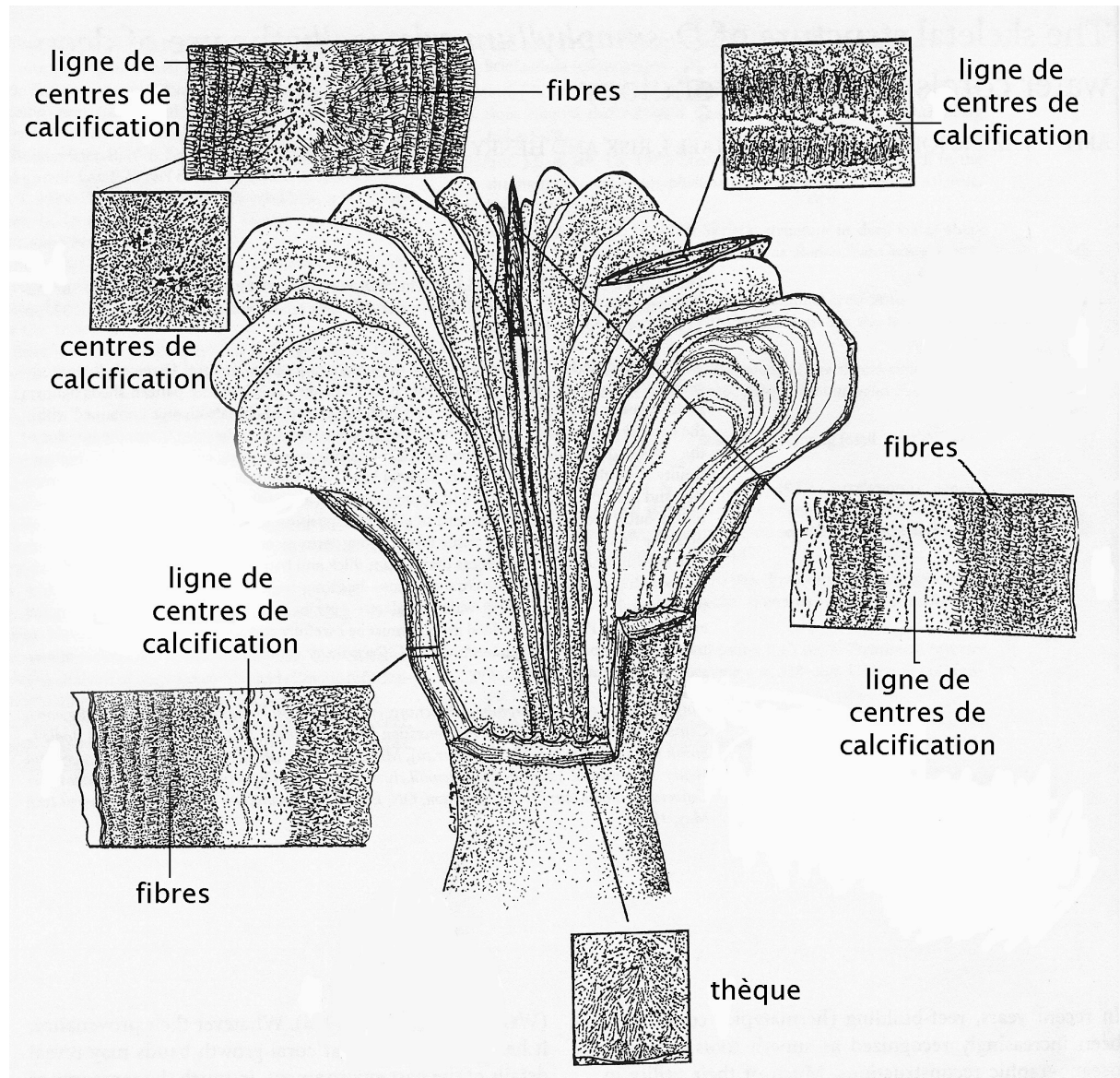


Figure 5 : Dessin montrant les microstructures des différents éléments morphologiques du squelette corallien. (adapté de Lazier et al. 1999). Les centres de calcification sont représentés en clair par de petites sphérules, les fibres aragonitiques apparaissent en grisé.

De plus, les lignes de centres de calcification présentes dans l'axe des septes sont toutes raccordées à une même ligne de centre de calcification. Cette dernière se trouve dans la thèque et suit le pourtour du calice. Les fibres aragonitiques de la thèque suivent la même

géométrie que celle, décrite dans les septes (Lazier et al. 1999, Kleeman 2000 communication personnelle).

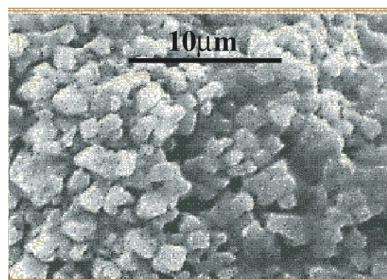


fig.6

centres de calcification

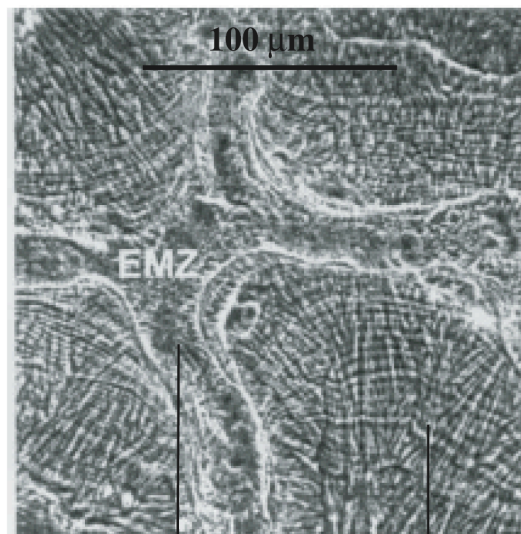


fig.7

centres de calcification

bouquets de fibres aragonitiques

Figure 6 : Centres de calcification à l'extrémité croissante d'une septe de corail (*Favia stelligera*), vus au microscope électronique à balayage. (Photo, J.P. Cuif, 1997).

Figure 7 : Coupe transversale de l'extrémité croissante d'une septe de corail (*Favia stelligera*), vue au microscope électronique à balayage. Mise en évidence des lignes de centres de calcification et des bouquets de fibres aragonitiques qui en partent. (Photo, J.P. Cuif, 1997).

L'organisation des centres de calcification par rapport aux fibres aragonitiques suggère que la calcification soit initiée à partir des centres de calcification. Cette observation conduit donc à établir la chronologie d'apparition des différents cristaux et des différents éléments morphologiques du corail.

II. Sclérochronologie et taux de croissance

L'étude de la sclérochronologie des coraux est nécessaire à l'exploitation de ce matériel pour les reconstructions paléo-océanographiques. En effet il est indispensable de savoir d'une part

l'âge relatif des différentes parties du corail et d'autre part la période de temps intégrée sur l'échantillon regardé.

1. Sclérochronologie et bandes de croissance

a) Sclérochronologie

La croissance du squelette commence par la base du corail qui permet au polype de se fixer. Selon Constantz (1986) le polype fabriquerait d'abord une série de centres de calcifications épars. Des fibres de 'remplissage' viendraient ensuite les relier entre eux en comblant les interstices. Plusieurs couches d'aragonite seraient ainsi déposées successivement jusqu'à ce que la base soit suffisamment compacte pour permettre au corail d'adhérer à son substrat. Les centres de calcification seraient donc les éléments précurseurs à la formation des fibres d'aragonite qui rempliraient ensuite peu à peu les espaces laissés vides.

La seconde étape de calcification consisterait à construire les axes des septes et la ligne des centres de calcification qui les relie. En s'encrant sur cette armature, les fibres combleraient les espaces vides et formeraient la thèque ainsi que les parties latérales des septes (Lazier et al. 1999, Kleeman 2000 communication personnelle).

Ce modèle de sclérochronologie a été testé par Marshall et Wright en 1998. Ces derniers ont fait l'autoradiographie de plusieurs coraux ayant subi une incubation de 8h avec du ^{45}Ca et du ^{14}C . Leurs résultats ont montré que l'aragonite se formait bien sur la thèque externe et les septes.

La construction du squelette des coraux se fait donc à partir de l'armature formée par les centres de calcification. A chaque étape, ces derniers s'accumulent et sont responsables de la croissance verticale du corail. Partant de cette armature, les fibres se développent latéralement et épaississent le corail. Il s'agit donc d'un modèle de croissance en trois dimensions qui met en évidence la complexité morphologique du corail. Ce modèle est général et s'applique à tous les types de coraux. Par la suite, chaque espèce peut présenter des particularités propres à sa morphologie.

b) Bandes de croissance

Le modèle de sclérochronologie en 3 dimensions proposé ci-dessus montre qu'il est plus difficile de dégager une unité de temps de croissance dans les coraux que dans les sclérosponges ou les arbres par exemple.

Dans les coraux hermatypiques, les individus sont de petite taille (~ 1mm de diamètre) et grandissent ensemble. Les bandes de croissances, qui correspondent alors aux croissances successives de l'ensemble des petits polypes formant le récif, se distinguent facilement à l'échelle du récif (Knutson et al. 1972, Knutson et Buddemeier 1973, Macintyre et Smith 1974, Fairbanks et Dodge, 1979).

Au contraire, dans les coraux profonds, les individus sont plus gros et grandissent indépendamment les uns des autres. En conséquence, il faut regarder chaque individu et non pas l'ensemble de la colonie.

Des travaux récents sur des coraux profonds ont mis en évidence des cernes qui ressemblent à des cernes de croissance (Cuif et Dauphin 1998, Lazier 1999, Kleeman 2000 communication personnelle). En effet les observations au microscope électronique à balayage (SEM) après une faible attaque acide ont montré que les fibres de remplissage étaient préférentiellement dissoutes sur certaines zones. Par ailleurs, les zones les plus sensibles à la dissolution formaient des cernes qui suivent le contour de la septe, tout comme les cernes de croissance dans les arbres (Kleeman 2000 communication personnelle).

Lazier et al. (1999) ont remarqué les mêmes démarcations sur des coupes transversales de la thèque et sur des coupes longitudinales de septes.

Ces cernes pourraient correspondre à des étapes dans la croissance des fibres aragonitiques ou éventuellement à des périodes de dissolution (Kleeman 2000, communication personnelle). Par ailleurs, Lazier et al. (1999) ont soulevé le problème des remontées possibles du polype sur son squelette. En effet il arrive que le polype se rétracte dans son calice, laissant à nu son squelette. Ce dernier est alors soumis aux attaques extérieures et les couches superficielles de la thèque peuvent alors subir une dissolution partielle. C'est pourquoi il est envisageable d'avoir des hiatus temporels au niveau de la thèque externe.

Ainsi les coraux profonds présentent des cernes qui suivent le contour du squelette de part et d'autre des centres de calcification. Cependant la période de temps intégrée dans un « cerne » de corail profond reste à déterminer. De même la raison de ces séquences de croissance est encore inconnue.

2. Mesures du taux de croissance dans les coraux profonds

a) Les outils pour déterminer le taux de croissance des coraux

Il existe divers outils radiochimiques pour la détermination des taux de croissance des coraux. Cochran (1980) a recensé les radionucléides naturels tels l'uranium, le ^{226}Ra , le ^{228}Ra et le ^{210}Pb dont l'activité est susceptible de permettre le calcul des taux de croissance des carbonates biogéniques. L'utilisation de ces divers traceurs a été expliquée et testée par Moore et al. (1973).

Par ailleurs, Knutson et al. (1972) a montré que les coraux pouvaient aussi incorporer le ^{90}Sr et le ^{14}C produits par les essais nucléaires, de même que le ^{45}Ca (Marhall et Wright, 1998). L'incorporation de ces éléments dans le squelette ne modifie ni la structure ni la croissance du corail, c'est pourquoi ces radionucléides apparaissent comme de bons marqueurs du temps. D'ailleurs les premières mesures de taux de croissance dans les coraux tropicaux ont été faites à partir des retombées des radionucléides des essais nucléaires autour de l'Atoll d'Enitwetok (Knutson et Buddemeier 1973, Fairbanks et Dodge 1979). Le ^{90}Sr produit lors de ces essais étant incorporé dans l'aragonite corallienne, il a servi de repère temporel mettant ainsi en évidence le caractère annuel des cernes observées dans le squelette des coraux (Knutson et al. 1972, Moore et Krisnaswami 1974, Fairbanks et Dodge 1979) (figure 8).

Cependant Moore et Krisnaswami (1974) ont remarqué des périodes de dormance du corail durant lesquelles le squelette ne croît pas. Ceci a suggéré aux auteurs que le taux de croissance du corail pouvait ne pas être régulier et continu. Les conditions environnementales apparaissent alors comme les principaux modulateurs du taux de croissance. Ces variations environnementales peuvent donc provoquer des hiatus dans l'enregistrement corallien. C'est pourquoi un travail à l'échelle annuelle ou décennale nécessite des datations précises et l'établissement d'une échelle de temps fiable.

En utilisant des radionucléides et dont le temps de demie-vie va de 6,7 ans à 5730 ans, les auteurs ont pu calculer des taux de croissance pour les coraux tropicaux compris entre 0,5 et 20 cm/an. Ces valeurs sont principalement fonction des espèces et de la forme des colonies (les colonies branchues grandissent plus vite) ainsi que du lieu géographique (<http://perso.wanadoo.fr/mika.dit.kl/html/CorauxDescription.htm>). Par ailleurs, l'observation

de l'incorporation des radionucléides issus des essais nucléaires a permis de mettre en évidence le caractère annuel des bandes de croissances.

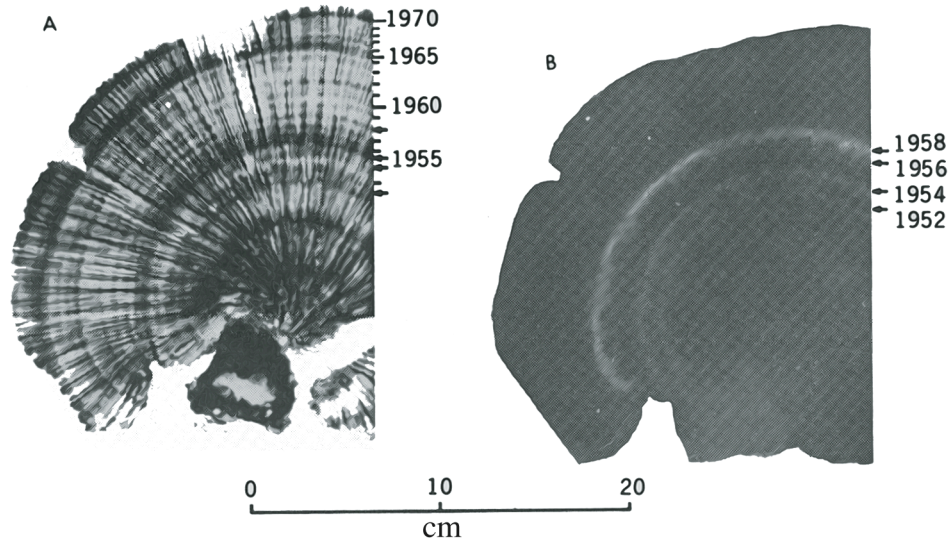


Figure 8 : (A) Radiographie d'une coupe transversale d'un corail de surface ayant incorporé les radionucléides issus des essais atomiques. Les cernes annuels sont repérés par des tirets et les années correspondant aux essais atomiques sont figurées par des flèches. (B) autoradiographie du même échantillon. Les années correspondant aux essais atomiques apparaissent en clair. Knutson et al. (1973).

b) Taux de croissance des coraux profonds

L'application des techniques radiométriques sur les coraux profonds a été faite pour la première fois par Druffel et al. en 1990, sur *Corallium niobe*, une Gorgone prélevée à 600m de profondeur au large des Bahamas. Ils ont utilisé l'activité du ^{210}Pb pour calculer un taux de croissance de $0,11 \pm 0,02$ mm/an.

Grigg (1974) avait observé un taux de 3mm/an pour la même espèce. De même Risk et al. (2002) et Andrews et al. (2002) ont calculé tous deux un accroissement vertical de 1,5 à 2,5mm/an pour une autre Gorgone (*Primnoa resedaeformis*) et en utilisant respectivement des mesures ^{14}C et des mesures d'activité du ^{210}Pb . Cependant les deux auteurs n'ont pas retrouvé le même accroissement radial et ces derniers différaient d'un facteur 100. Dernièrement

Adkins et al. (2004) ont publié des résultats de mesures d'activité de ^{210}Pb et ^{226}Ra pour trois *Desmophyllum cristagalli*. Le taux de croissance moyen est compris entre 0,5 et 2mm/an. Risk et al. en 2002 ont calculé un taux de croissance similaire compris entre 0,5 et 1mm/an.

Les premières mesures de taux de croissances des *Lophelia pertusa* ont été faites par des observations in situ et des datations au ^{14}C . Mikkelsen et al. (1982) ont ainsi calculé un accroissement moyen de 25mm/an pour des *Lophelia pertusa* prélevés à 20m de profondeur en mer de Norvège. Ce fort taux de croissance est en accord avec le taux supérieur à 26mm/an mesuré par Bell et Smith (1999) sur des *Lophelia pertusa* de la Mer du Nord. Cependant cette valeur doit être prise avec précaution car ces coraux montrent une morphologie différente de celle observée par ailleurs. Cette altération de la morphologie semble associée au milieu de croissance particulier de ces coraux puisque ceux-ci ont été prélevés aux pieds de plateformes pétrolières (Bell et Smith 1999). Ainsi les conditions de vie des coraux ont une influence sur leur taux de croissance. Par exemple, Mortensen et Rapp (1998) ont trouvé seulement 5,5 à 10mm d'accroissement par an pour d'autres *Lophelia pertusa* venant de 200 à 350 m de profondeur en Mer de Norvège.

Généralement les taux de croissance calculés pour les *Lophelia pertusa* sont compris entre 5,5 et 25mm/an (Dons 1944, Mikkelsen et al. 1982).

Dans l'ensemble, les taux de croissance calculés dans les coraux profonds varient d'un facteur supérieur à 200. Cette gamme de variation montre d'une part la spécificité du taux de croissance et d'autre part sa réponse aux paramètres extérieurs tels les apports nutritifs, la profondeur, la température, etc.

Par ailleurs, les taux de croissance observés pour certaines espèces (*Lophelia pertusa* et *Desmophyllum cristagalli* par exemple) laissent envisager la capture d'un enregistrement sub-décennal des variations de l'eau qui les baigne, à condition de trouver les traceurs paléo-environnementaux adéquats.

B. Les traceurs paléo-environnementaux dans les coraux profonds

De nombreux traceurs peuvent être utilisés dans les carbonates pour reconstituer les variations des eaux océaniques au cours du temps. Parmi ceux-ci on distingue les radio-isotopes, les isotopes stables et les éléments traces. Les isotopes stables de l'Oxygène et du Carbone font partie des mieux connus et des plus utilisés.

I. Le fractionnement des isotopes stables de l'oxygène et du carbone dans les coraux.

1. Généralités

Les isotopes sont des éléments chimiques de même numéro atomique mais de masse différente en raison d'un nombre de neutrons différent. L'abondance naturelle des isotopes stables ne varie pas au cours du temps contrairement aux éléments radiogéniques et radioactifs.

Pour des raisons analytiques il est plus aisé et plus précis de mesurer des différences de rapport isotopique que des abondances absolues (Craig, 1957). Si les rapports isotopiques des standards employés sont connus alors la composition isotopique de chaque échantillon pourra en être déduite et exprimée sous forme de δ en ‰ (Coplen, 1983), selon la formule :

$$\delta_{\text{échantillon}} = 1000 \cdot \left[\frac{(R)_{\text{échantillon}}}{(R)_{\text{standard}}} - 1 \right].$$

où $R_{\text{échantillon}}$ et R_{standard} correspondent au rapport de l'isotope lourd sur l'isotope léger respectivement dans l'échantillon et dans le standard. Pour les isotopes de l'oxygène ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$), les standards couramment utilisés sont le SMOW (Standard Mean Ocean Water) pour l'eau, ou le PDB (Pee Dee Belemnite) pour les carbonates. Pour les isotopes du carbone ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) on utilise le PDB. (Actuellement la référence PDB est le V-PDB).

Les isotopes ont les mêmes propriétés chimiques mais des propriétés physiques différentes (diffusivité, pression de vapeur saturante...). Ainsi, la relation thermodynamique existant entre la température et le fractionnement des isotopes stables ^{18}O et ^{16}O entre deux phases (l'eau et le carbonate) a été calculé pour la première fois par Urey en 1947. Plus tard, McCrea (1950) a vérifié expérimentalement ces calculs en faisant précipiter un carbonate dans des conditions de température et de pH définies. Dès lors, la relation entre le $\delta^{18}\text{O}$ du carbonate et

la température, a permis d'en dégager un outil de paléo-thermométrie (Epstein et al. 1951, 1953).

La validité de ce paléo-thermomètre a été d'ailleurs testée sur du matériel d'origine biologique (coquilles de mollusques) par Epstein et al en 1953. En ajustant une courbe de tendance aux couples de valeurs [température ; $(\delta^{18}\text{O}_{\text{carbonate}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{eau}})$], les auteurs en ont déduit une calibration pour le fractionnement entre les carbonates et l'eau en fonction de la température. Une calibration expérimentale similaire a ensuite été retrouvée par O'Neil et al. (1969) à partir de la synthèse d'un carbonate dans un milieu de température contrôlée allant de 0 à 500°C. La similitude des deux équations montre que les mollusques analysés par Epstein et al. (1953) précipitaient bien leur coquille à l'équilibre isotopique avec l'eau de mer. En 1974, Shackleton a inversé l'équation de fractionnement isotopique déduite par O'Neil et al. (1969) et l'a ajustée aux résultats d'Epstein (1953). Il en a déduit l'équation des paléo-températures pour la calcite :

$$T(^{\circ}\text{C}) = 16,9 - 4,38.(\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{eau de précipitation}}) + 0,1\left[(\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{eau de précipitation}})\right]^2$$

Depuis, les avancées technologiques ont permis d'améliorer la précision des mesures mais les études récentes n'ont fait que confirmer les travaux précurseurs de Urey (1947), McCrea (1950) et Epstein et al. (1951 ; 1953). Cependant, plusieurs auteurs ont tenté d'améliorer la connaissance du coefficient de fractionnement calcite-eau et il existe à ce jour de nombreuses estimations de ce coefficient (Friedman et al. 1977 ; Golyshev et al., 1981 ; Kim et O'Neil, 1997 ; Zheng, 1997).

Dans tous les cas, l'équation des paléotempératures montre la dépendance du $\delta^{18}\text{O}$ du carbonate par rapport aux valeurs de température et de $\delta^{18}\text{O}$ de son eau de précipitation. Le $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer est d'ailleurs lui-même fonction de différents facteurs comme la salinité et/ou le volume des glaces (i.e. bilan évaporation/ précipitation).

Depuis cette découverte, les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ sont très largement analysées dans divers carbonates marins pour estimer les variations de température et de salinité de l'océan au cours des changements climatiques (Emiliani 1966, Duplessy et al. 1975, Hays et al. 1976, Duplessy 1991, Labeyrie 1992, Duplessy 2004).

L'aragonite qui constitue le squelette des coraux est donc elle aussi susceptible de contenir des informations de température et de salinité via sa composition isotopique.

2. Les isotopes stables dans les coraux

a) La variabilité isotopique à l'échelle macroscopique.

Les coraux tropicaux ont été les premiers coraux dont la composition isotopique a été analysée car ils sont mieux connus et plus faciles d'accès que les coraux profonds. Dès 1970 Weber et Woodhead ont mis en évidence une large variation des valeurs isotopiques mesurées dans les coraux, allant jusqu'à 13‰ et 4‰ respectivement en $\delta^{13}\text{C}$ et en $\delta^{18}\text{O}$. Cette gamme de variation isotopique pour l'oxygène correspondrait à des changements de température irréalistes de l'ordre de 16°C, alors que les variations de températures enregistrées sur ces sites ne dépassent pas 4°C. Ainsi, les premières analyses de la composition isotopique des coraux ont clairement montré que l'aragonite de leur squelette n'était pas formée à l'équilibre isotopique avec l'eau de mer.

Ce déséquilibre isotopique n'est pas une particularité des coraux tropicaux car il est observé pour tous les types de coraux venant de toutes latitudes, longitudes et profondeurs (Swart, 1983 ; McConnaughey, 1989 ; Heikoop et al., 2000 ; Smith et al., 2000 ; Adkins et al., 2003, Rollion-Bard et al., 2003). Les coraux ne comportant pas d'algue symbiote (zooxanthelle) et/ou se développant à plusieurs centaines de mètres de profondeur, présentent des gammes de variation isotopique du même ordre de grandeur que les coraux tropicaux dans les mêmes conditions d'échantillonnage. Ceci montre bien que la variabilité isotopique des coraux correspond à une particularité du mécanisme de fractionnement isotopique plutôt qu'à un signal environnemental.

Malgré cette forte variabilité isotopique, les valeurs maximales de $\delta^{18}\text{O}$ et de $\delta^{13}\text{C}$ du corail ne dépassent pas les valeurs isotopiques qu'aurait une aragonite précipitée à l'équilibre isotopique dans les mêmes conditions (Spiro et al., 2000).

Par ailleurs les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$ sont corrélées selon une régression linéaire positive (Weber et Woodhead, 1970, Emiliani, 1978, Swart, 1983 ; McConnaughey, 1989 ; Heikoop et al., 2000 ; Smith et al., 2000). Pour les coraux profonds d'une manière générale, la pente de cette droite de régression oscille entre 0,3 et 0,5 ($\delta^{18}\text{O} / \delta^{13}\text{C}$) (Heikoop et al. 2000, Smith et al. 2000).

b) La répartition des isotopes dans le corail : échelle microscopique.

Plusieurs auteurs ont remarqué l'importance des éléments morphologiques échantillonnés dans l'analyse isotopique des coraux (Swart et al., 1983 ; Spiro et al., 2000 ; Lazier et al., 1999) (voir partie A. de cette synthèse bibliographique). Cependant l'analyse isotopique des microstructures des coraux est contrainte par la dimension de l'échantillon et la quantité de matériel nécessaire à une mesure isotopique au spectromètre de masse. C'est pourquoi les coraux profonds s'avèrent les mieux adaptés à ces études car ils ont l'avantage d'avoir des dimensions jusqu'à plus de 50 fois supérieures à celles des coraux hermatypiques. Ainsi les premières analyses microstructurales ont été récemment pratiquées sur les coraux profonds *Desmophyllum cristagalli* et *Lophelia pertusa* par Adkins et al. (2003), Rollion-Bard et al. (2003) et Blamart et al. (2005).

En travaillant sur des micro-échantillons obtenus soit par micro-perçage, soit par sonde ionique, Adkins et al. (2003) et Blamart et al. (2005) ont pu mesurer les rapports isotopiques dans les deux types de cristaux aragonitiques du corail : les centres de calcification et les fibres secondaires (Ogilvie, 1896, Wells, 1956). Adkins et al. (2003) et Blamart et al. (2005) ont observé respectivement sur *Desmophyllum cristagalli* et *Lophelia pertusa* que les centres de calcification étaient les cristaux les plus appauvris en ^{18}O et en ^{13}C alors que les fibres aragonitiques montraient une très forte variabilité isotopique (de l'ordre de 5‰ $\delta^{18}\text{O}$ et 10‰ $\delta^{13}\text{C}$) (figure 9).

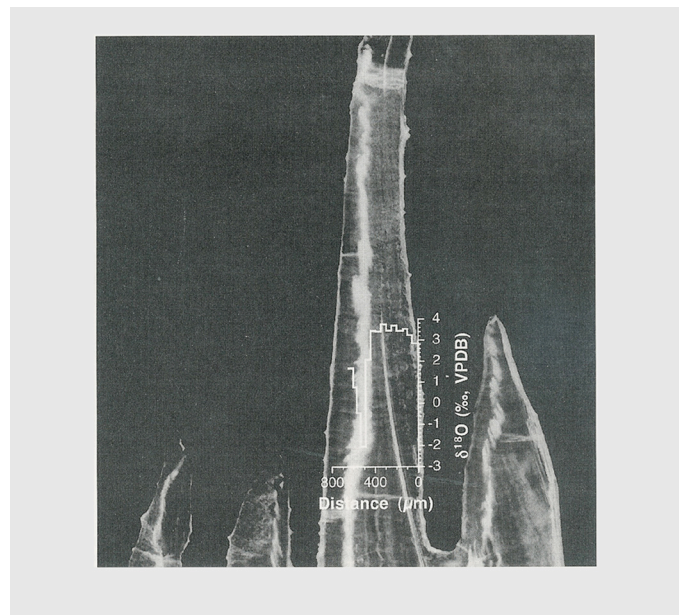


Figure 9 : Coupe transversale d'une septe de *Desmophyllum cristagalli*. Le diagramme représente les résultats des micro-analyses isotopiques effectuées à partir de cette coupe : le $\delta^{18}\text{O}$ est représenté en

fonction de la distance au bord droit de la septa selon les microstructures visualisées sur la coupe (Adkins et al. ; 2003)

Alors que l'échantillonnage macroscopique des coraux met en évidence une régression linéaire $\delta^{18}\text{O}$ vs. $\delta^{13}\text{C}$ (Weber et Woodhead, 1970, Emiliani, 1978, Swart, 1983 ; McConnaughey, 1989 ; Heikoop et al., 2000 , Smith et al., 2000), cette dernière n'est observée à l'échelle microscopique que pour les fibres aragonitiques. L'échantillonnage sélectif des centres de calcification, quant à lui, donne des valeurs isotopiques très basses et qui ne s'alignent pas avec les points de la régression (Adkins et al., 2003 et Blamart et al., 2005) (figure 10).

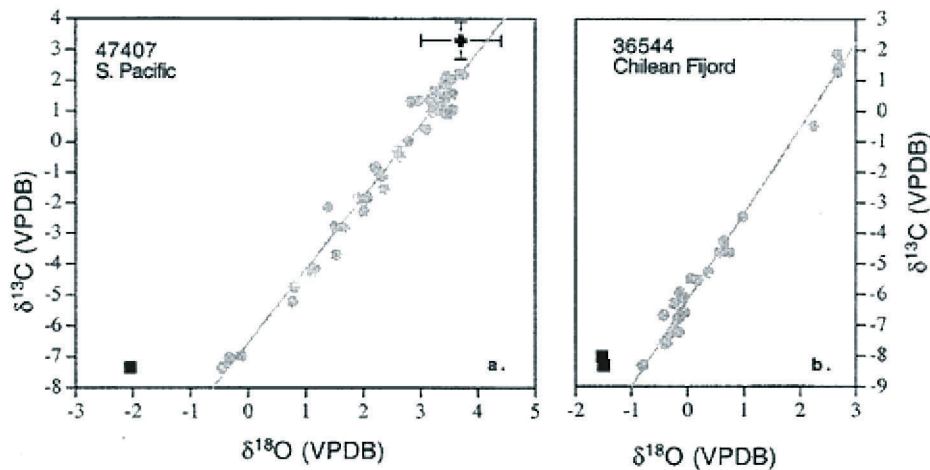


Figure 10 : Diagramme $\delta^{13}\text{C}$ vs $\delta^{18}\text{O}$ pour deux coraux profonds *Desmophyllum cristagalli*, un venant du Pacifique Sud et l'autre des fjords du Chili. Les carrés noirs représentent les résultats pour les centres de calcification et les ronds gris, les résultats pour les fibres aragonitiques. La croix représente les valeurs isotopiques théoriques d'une aragonite précipitée à l'équilibre isotopique avec l'eau de mer. Ne possédant aucune indication hydrographique pour les fjords du Chili, le point d'équilibre n'a pas pu être calculé. Ces diagrammes représentent plusieurs micro-échantillonnages dans les deux coraux analysés. Adkins et al. (2003).

Ce décalage par rapport à la droite de régression n'est pas décelable avec un macro-échantillonnage en raison du faible volume de centres de calcification échantillonnés par rapport à celui des fibres secondaires. Cependant, l'échantillonnage ou non des centres de

calcification va jouer sur le bilan isotopique et sur l'équation de la droite de régression $\delta^{18}\text{O}$ vs. $\delta^{13}\text{C}$.

De nombreuses hypothèses ont été émises pour expliquer ces larges variations isotopiques et la dépendance linéaire existant entre $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$. L'éclairage récent concernant la répartition isotopique en fonction des microstructures a permis d'améliorer la compréhension des mécanismes de fractionnement mis en jeu.

3. Interprétations de la variabilité isotopique, mécanismes de fractionnement isotopique

L'influence de divers facteurs biologiques et environnementaux a été testée pour rendre compte de la variabilité isotopique dans les coraux. Weber et Woodhead (1970) ont noté par exemple une dépendance des valeurs isotopiques avec la profondeur à laquelle le corail a poussé. De même, Mikkelsen et al. (1982) et McConnaughey (1989) ont observé des variations des pentes des droites de régression établies pour des coraux de surface et des coraux profonds en fonction des espèces et des sites étudiés. Selon Grottoli (1999), le $\delta^{13}\text{C}$ des coraux varierait avec la profondeur, l'intensité lumineuse et les espèces mais il resterait le même selon les sites alors que le $\delta^{18}\text{O}$ varierait en fonction de la température, des espèces et des sites.

Chacune de ces observations soulève la question du mécanisme de fractionnement isotopique mis en jeu dans les coraux.

a) Les sources d'oxygène et de carbone pour la synthèse de l'aragonite

L'identification des sources d'oxygène et de carbone du carbonate de calcium est nécessaire pour la compréhension des mécanismes de fractionnement isotopique. Il s'agit de déterminer les espèces chimiques sur lesquelles les processus de fractionnement isotopique de l'oxygène et du carbone ont lieu.

La calcification a lieu dans le fluide extracellulaire situé entre le squelette et les cellules spécialisées de l'ectoderme du polype¹ (McConnaughey, 1996). Une source pour l'oxygène de l'aragonite du squelette du corail s'impose : c'est l'oxygène de l'eau (H_2O) environnante

qui constitue, vis à vis du carbonate sécrété, un réservoir infini. Lors des réactions d'échanges isotopiques, cet oxygène s'intervertit avec ceux de CO_2 , HCO_3^- et CO_3^{2-} impliqués dans le processus de formation du carbonate de calcium.

Les sources de carbone, elles, peuvent être de deux types : soit le carbone provient du CO_2 carbone inorganique dissous dans l'eau de mer (DIC), soit il provient du CO_2 issu de la respiration du polype (figure 11).

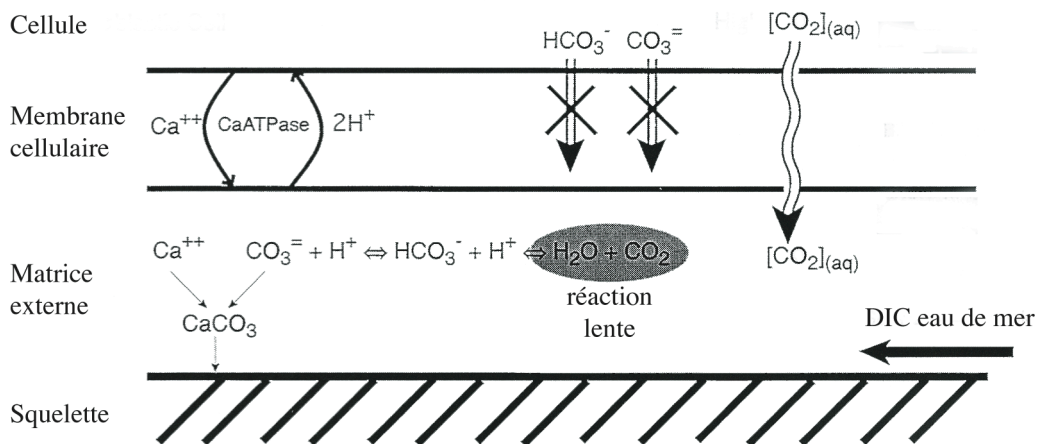


Figure 11 : Schéma explicatif possible pour la calcification des coraux. La calcification a lieu dans une zone d'environ $10\mu\text{m}$ d'épaisseur, située entre les cellules spécialisées pour la formation du squelette aragonitique et le squelette lui-même. La membrane de la cellule est imperméable aux ions. Cependant, la présence de Ca ATPase permet d'échanger vers la matrice extérieure des ions Ca^{2+} contre deux protons. Le CO_2 diffuse passivement de la cellule vers la matrice externe qui peut aussi être alimentée par le Carbone Inorganique Dissous de l'eau de mer (DIC). L'hydratation du CO_2 constitue l'étape lente de la chaîne de réactions entre le CO_2 , le HCO_3^- et le CO_3^{2-} présents dans l'eau. (Adkins et al. ,2003).

Le CO_2 respiré par le corail porte l'empreinte isotopique de la chaîne alimentaire de ce dernier et a une valeur isotopique de l'ordre de -25 à -20‰ PDB en $\delta^{13}\text{C}$. Dans le cas d'une source océanique du carbone, cette dernière sera majoritairement sous forme de HCO_3^- (figure 12) et sa signature sera celle du $\delta^{13}\text{C}$ du Carbone Inorganique Dissous dans l'eau de mer (-2 à

¹ Voir Partie A.

2‰PDB). L'hypothèse selon laquelle les coraux se développaient à partir des émanations de méthane issues de la décomposition de clathrates a d'ailleurs été ainsi démentie car cette source de carbone a des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ de l'ordre de $-50 \pm 10\text{‰}$ ce qui correspond à des valeurs 3 fois plus faibles que celles observées dans les coraux.

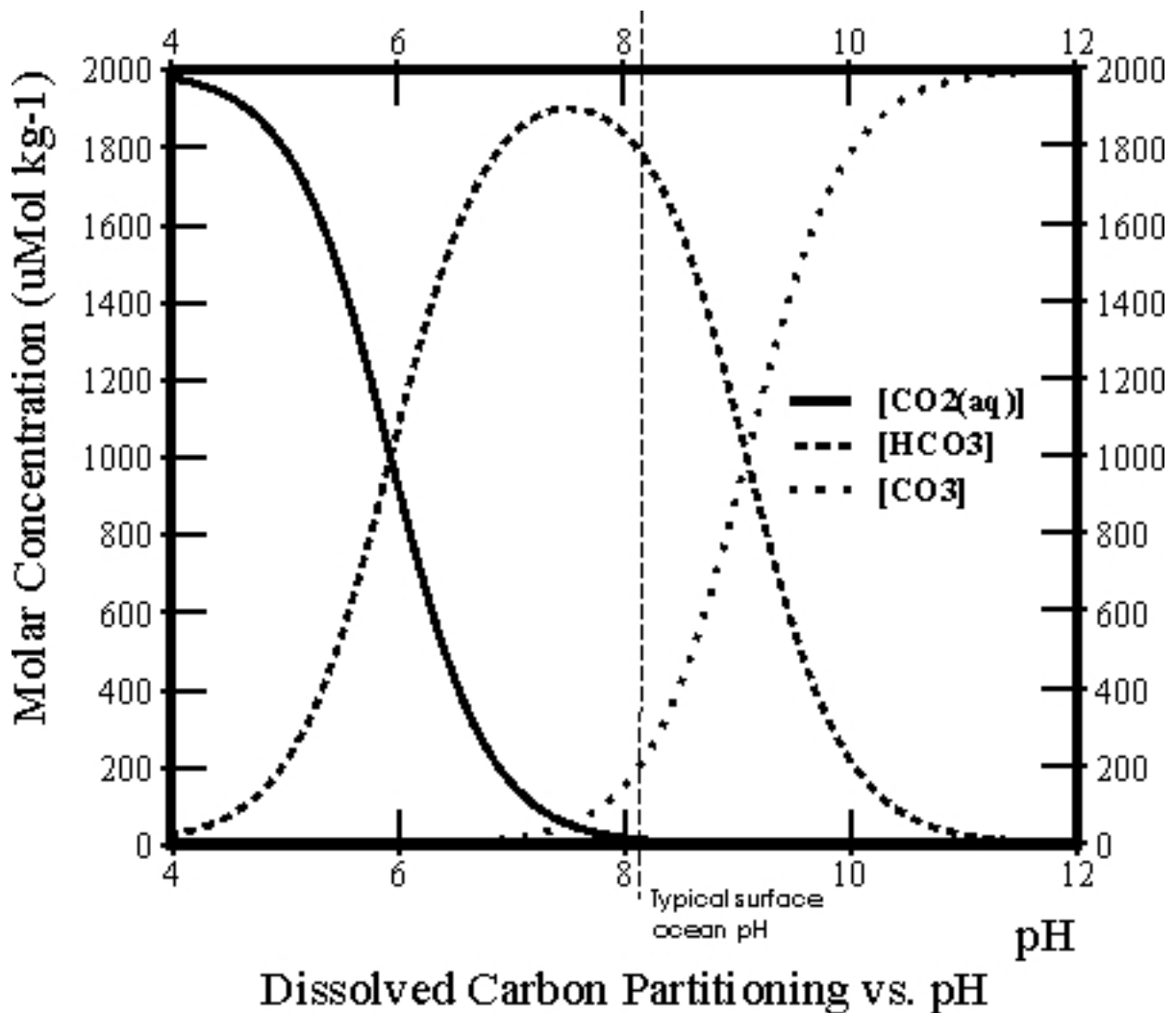


Figure 12 : Diagramme représentant les proportions de H_2CO_3 , HCO_3^- et CO_3^{2-} présents dans une solution aqueuse en fonction du pH.

Selon McConnaughey (1989b) le carbone issu de l'eau de mer (Dissolved Inorganic Carbon : DIC) ne resterait pas suffisamment longtemps dans la matrice cellulaire pour se mettre à l'équilibre isotopique avec les ions carbonates impliqués dans la formation du squelette. La source de carbone initial serait alors majoritairement sous forme de CO₂ respiré. Ceci a d'ailleurs été montré par Goreau (1977) et Erez (1978) sur des coraux tropicaux (ayant une zooxanthelle) par traçage au ¹⁴C du HCO₃⁻ du milieu de croissance.

Au contraire, Griffin et Druffel (1989) et Adkins et al. (1998) ont montré que la quantité de CO₂ issu de la respiration du polype et impliqué dans les processus de calcification, était inférieure ou égale à 8% dans les coraux profonds. Le carbone proviendrait alors principalement du DIC de l'eau de mer.

Weber et Woodhead (1970) ont montré que plus les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$ étaient négatives et éloignées de l'équilibre isotopique avec l'eau de mer, plus la contribution du CO₂ respiré était importante. L'incorporation de CO₂ respiré dont les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ sont très négatives par rapport au $\delta^{13}\text{C}$ du CO₂ de l'eau de mer, induit obligatoirement un décalage des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ du corail par rapport au point d'équilibre isotopique avec l'eau de mer. Dans le cas où la calcification utilise une fraction du CO₂ respiré, le point d'équilibre isotopique avec l'eau de mer ne peut jamais être atteint pour le $\delta^{13}\text{C}$ et il ne se trouve donc pas à l'extrémité de la droite $\delta^{18}\text{O}$ contre $\delta^{13}\text{C}$. C'est ce qu'ont observé Rollion-Bard et al. (2003) et Blamart et al. (2005) en mettant en évidence un décalage minimum du $\delta^{13}\text{C}$ des *Lophelia pertusa* de -2 à -3‰ par rapport à l'équilibre isotopique avec l'eau de mer. Par conséquent, chez *Lophelia pertusa*, le CO₂ issu de la respiration du polype doit contribuer systématiquement à la calcification.

La possibilité des deux sources de carbone pour la calcification suggère une droite de mélange entre deux pôles : l'un correspondant plutôt à une contribution majoritaire du DIC de l'eau de mer et l'autre à une contribution majoritaire du CO₂ respiré. Cette droite de mélange dépend donc des équilibres chimiques mais aussi cinétiques existant entre les différents ions impliqués dans la chaîne de spéciation du carbone.

b) Le fractionnement cinétique

En 1978, Emiliani a proposé une théorie cinétique pour expliquer la régression linéaire entre le $\delta^{18}\text{O}$ et le $\delta^{13}\text{C}$ des coraux. Les analyses isotopiques d'un corail profond (*Bathypsamania*

tintinnabulum) lui ont suggéré une relation entre la vitesse de croissance et les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$. Les fractionnements isotopiques se faisant lors des réactions chimiques d'échanges atomiques, McConnaughey (1989) a montré qu'un corail pouvait précipiter son squelette plus rapidement que ne s'établissait l'équilibre isotopique entre CO_2 et HCO_3^- . Ce mécanisme induit un fractionnement cinétique isotopique, permettant donc d'expliquer la régression linéaire entre $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$ (McConnaughey, 1989). C'est le principal mécanisme proposé pour expliquer la régression linéaire entre les rapports isotopiques du carbone et de l'oxygène dans les coraux (Adkins et al., 2003).

Par conséquent, plus le corail pousserait lentement, plus les espèces chimiques de la matrice extracellulaire impliquées dans la formation du squelette pourraient atteindre l'équilibre isotopique avec l'eau de mer environnante. De même, Constantz (1986) a déterminé un facteur de fractionnement isotopique cinétique associé à la croissance des cristaux d'aragonite corallienne, tout comme dans les expériences sur la cinétique de précipitation des carbonates inorganiques (Turner ; 1982). Le fractionnement cinétique serait alors lié au taux de croissance du squelette et des cristaux qui le forment mais les facteurs contrôlant le dépôt sont encore mal connus.

L'analyse des sources potentielles de carbone et d'oxygène pour la fabrication du squelette a montré la contribution de deux sources pour le carbone (cf. (a)) : la source métabolique et le DIC de l'eau de mer environnante. Le modèle le plus fréquemment évoqué présente le fractionnement cinétique comme responsable de la régression linéaire et les écarts à l'équilibre sont alors interprétés en terme d'« effets vitaux » (McConnaughey, 1989b). Ces « effets vitaux » ont été identifiés comme étant dus à la contribution plus ou moins importante du métabolisme de l'animal par rapport au DIC de l'eau de mer environnante.

Si cette interprétation satisfait le signal observé dans les fibres aragonitiques du corail, elle ne permet pourtant pas d'expliquer les valeurs isotopiques des centres de calcification.

Un nouvel élément du mécanisme de fractionnement isotopique ou un autre fractionnement isotopique doit donc être trouvé pour expliquer à la fois le signal isotopique des fibres d'aragonite et le signal isotopique des centres de calcification.

c) L'influence du pH sur le fractionnement isotopique

Udowski et Hoefs (1993) ont démontré que les ions CO_3^{2-} , HCO_3^- et H_2CO_3 en solution avaient des facteurs de fractionnement isotopique différents avec l'eau pour l'oxygène. Par conséquent, la proportion des différentes espèces carbonatées dans le fluide extracellulaire serait responsable des variations isotopiques de l'oxygène dans le squelette du corail. Or, la proportion relative de CO_3^{2-} , HCO_3^- et H_2CO_3 définit un certain pH : à mesure que le pH augmente, l'espèce dominante est d'abord H_2CO_3 , puis HCO_3^- , puis CO_3^{2-} (figure 12). McCrea (1950) a ainsi remarqué que plus le pH de l'eau de précipitation était élevé, plus les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ des carbonates précipités étaient faibles (figure 13).

Se ramenant à l'hypothèse de fractionnement isotopique cinétique, McConnaughey (1989b, 1997) a suggéré que la vitesse des échanges isotopiques de l'oxygène et du carbone soit inversement proportionnelle au pH. Les proportions des ions CO_3^{2-} , HCO_3^- et H_2CO_3 en solution jouent sur les équilibres mis en jeu dans la calcification et donc sur les cinétiques des réactions isotopiques. Ainsi, les effets dits « cinétiques » seraient directement liés aux valeurs de pH du fluide dans lequel se forme le carbonate.

Partant de ce principe, Adkins et al. (2003) ont proposé un nouveau mécanisme de fractionnement pour expliquer les signaux isotopiques des fibres aragonitiques et des centres de calcification.

D'après ce modèle, les fractionnements se feraient tous à l'équilibre isotopique avec les différentes proportions de CO_3^{2-} , HCO_3^- et de H_2CO_3 présents dans la solution, de même, les rapports $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ et $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ne seraient pas directement gouvernés par les mêmes processus (figure 11). Le $\delta^{18}\text{O}$ varierait en fonction du gradient de pH lui-même géré par la Ca ATPase : plus cette dernière serait active, plus le pH augmenterait et plus l'espèce carbonatée prédominante serait représentée par l'ion carbonate, ce qui entraînerait un appauvrissement en ^{18}O (Udowski et Hoefs, 1993 ; Spero et al., 1997 ; Zeebe, 1999). De même l'activité de l'ATPase déplacerait l'équilibre des réactions de spéciation du carbone vers l'arrivée importante d'ions calcium associés à une calcification rapide ce qui entraînerait un gradient d'alcalinité de part et d'autre de la membrane cellulaire. Ce gradient favorise donc la diffusion du CO_2 à travers la membrane cellulaire. Il y aurait donc un apport d'autant plus important de CO_2 issu de la cellule que le pH serait plus élevé. C'est pourquoi les valeurs seraient faibles à la fois pour le $\delta^{18}\text{O}$ et le $\delta^{13}\text{C}$.

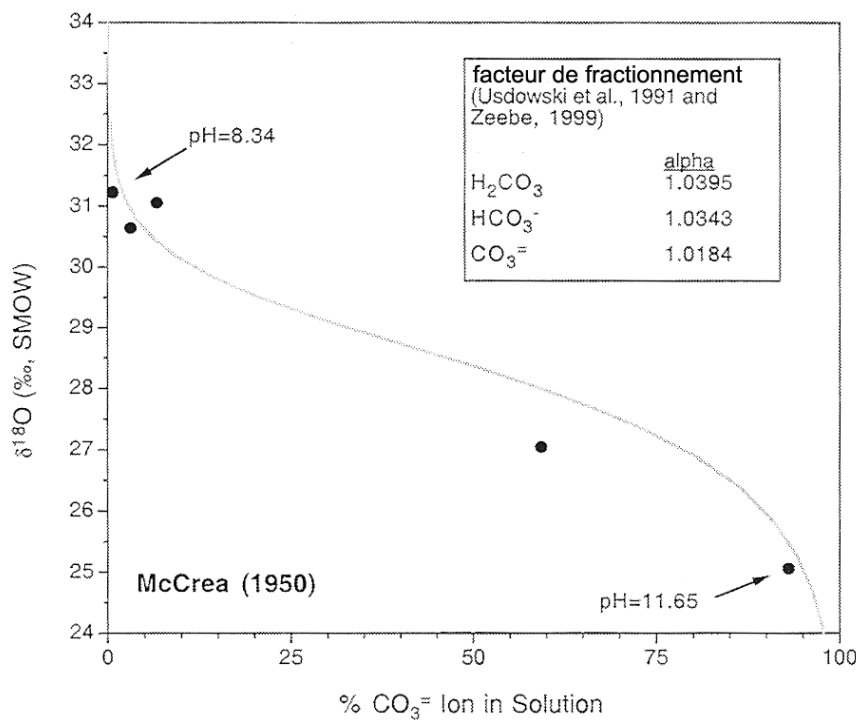


Figure 13 : Diagramme $\delta^{18}\text{O}$ des espèces carbonatées dissoutes dans l'eau en fonction des proportions de ces différentes espèces carbonatées et donc en fonction du pH de la solution. Adkins et al. (2003).

Dans les centres de calcification il semble que les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ puissent encore diminuer alors que le $\delta^{13}\text{C}$ reste constant à sa valeur la plus basse (Adkins et al., 2003). Ceci serait expliqué par le fait que même si tout le carbone provenait de la cellule, le pH pourrait toujours continuer à augmenter et donc le $\delta^{18}\text{O}$ de diminuer grâce à la Ca ATPase (Adkins et al., 2003) (figure 14).

D'après les équations de Udowski et Hoefs (1993), il faudrait une variation d'environ 3 unités de pH pour valider l'hypothèse proposée par Adkins et al., (2003). Ceci correspondrait à un pH final de 11 qui semble beaucoup trop élevé pour pouvoir être supporté par un organisme vivant.

Les valeurs mesurées in situ par micro-électrode ne montrent qu'un gradient de l'ordre de 1 unité pH entre la solution de précipitation et la cellule calicoblastique (Al-Moghrabi et al. 2001 et Al-Horani et al. 2003).

En 1992 Hemming et al. ont développé l'utilisation du $\delta^{11}\text{B}$ en tant qu'indicateur des valeurs de pH des solutions de précipitation. Hönish et al. (2004) et Blamart et al. (in prep) ont

appliqué cette méthode pour retracer les valeurs de pH dans les coraux. Ils ont ainsi enregistré des variations d'amplitude de l'ordre de 1 unité pH, comparables à celles mesurées in-situ.

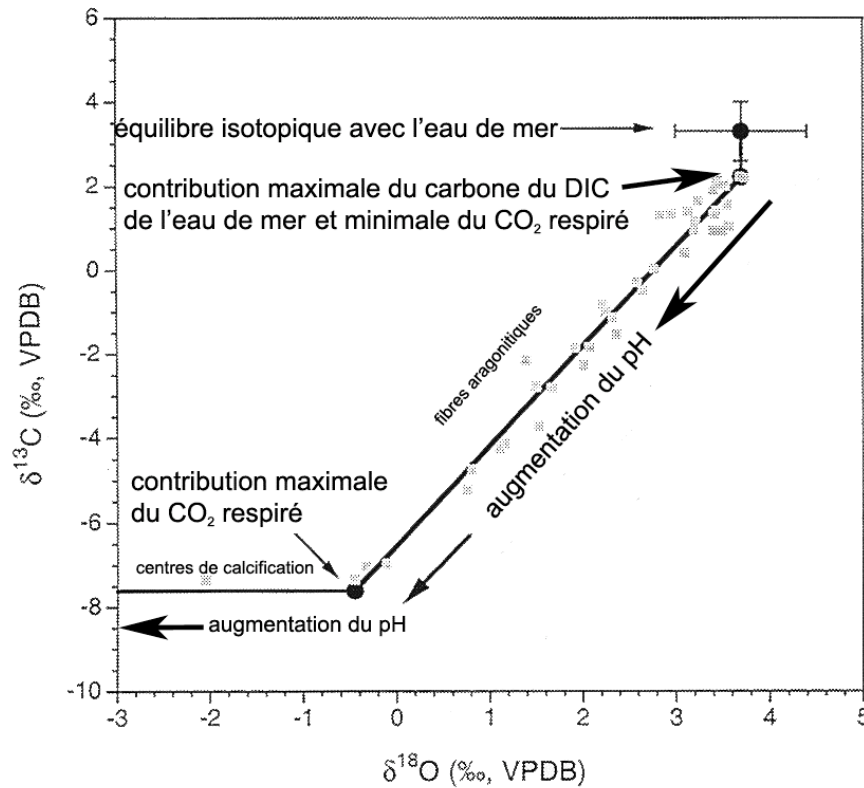


Figure 14 : Représentation schématique du modèle de fractionnement proposé par Adkins et al. (2003). Les valeurs isotopiques des microéchantillons de corail sont représentées par des points gris. Ces derniers s'alignent selon une droite de régression linéaire positive $\delta^{18}\text{O}$ vs $\delta^{13}\text{C}$ lorsqu'il s'agit des fibres aragonitiques. Le point le plus appauvri en isotopes lourds et ne s'alignant pas avec les autres correspond aux valeurs isotopiques des centres de calcification. (voir le texte pour l'explication des mécanismes mis en jeu).

L'hypothèse cinétique accompagnée de la respiration du polype ou 'effets vitaux' n'apparaît pas suffisante pour rendre compte des différences observées entre les deux types de cristaux du corail. Les effets du gradient de pH de part et d'autre de la membrane de calcification permettrait d'avoir un système à l'équilibre qui expliquerait à la fois les valeurs isotopiques des centres de calcification et des fibres aragonitiques. Pourtant, les mesures de pH in-situ et les estimations via le $\delta^{11}\text{B}$ ne montrent pas un gradient de pH suffisamment important pour satisfaire cette hypothèse. Le modèle utilisant les effets de pH (Adkins et al., 2003) serait à reconsidérer surtout au niveau des centres de calcifications car seulement 30% de l'amplitude

des variations isotopiques observées peut être expliquée par ce phénomène. D'autres facteurs sont peut-être encore à découvrir.

Finalement, la partie linéaire du signal isotopique des coraux est la mieux comprise à ce jour. Nous avons donc choisi de nous appuyer sur cette partie du signal dans la suite de cette étude (voir Chapitre I).

Par ailleurs, de nombreuses études sur les coraux tropicaux ont pu mettre en évidence un lien étroit entre la température de l'eau de mer et les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ du corail (Dunbar et al. 1994, Watanabe et al. 2003). Le corollaire pourrait être tenté sur des coraux profonds.

4. Calibration en température du signal isotopique des coraux profonds

La complexité du fractionnement isotopique dans les coraux limite l'interprétation directe des $\delta^{18}\text{O}$ en terme de température ou autres paramètres environnementaux. Pourtant Weber et Woodhead (1972) ont remarqué que la valeur moyenne du $\delta^{18}\text{O}$ de coraux tropicaux du genre *Porites* variait linéairement avec la température moyenne annuelle de l'eau de croissance. Ceci a mis en évidence l'existence d'un lien entre la température et la composition isotopique des coraux (Weber et Woodhead, 1972) (figure 15). Depuis, les valeurs isotopiques des coraux tropicaux ont largement été utilisées pour reconstituer les températures de surface (Dunbar et al. 1994, Juillet-Leclerc et al. 2001, Watanabe et al. 2003, Juillet-Leclerc et al. 2004).

Les coraux profonds présentent l'avantage de ne pas contenir d'algue symbiote qui complique le signal isotopique en raison de son activité photosynthétique. De ce fait, ils devraient d'autant mieux permettre de retrouver les signaux de température via leurs valeurs isotopiques.

a) La calibration en température proposée par Smith et al. (2000)

A ce jour, il n'existe qu'une seule calibration en fonction de la température pour les coraux profonds (Smith et al. en 2000). Cette calibration s'appuie sur l'analyse isotopique de 33 coraux profonds représentant 18 espèces. Ces coraux proviennent d'endroits différents (de la Norvège à l'Antarctique) et de profondeurs différentes (de 10 à 5220m). La température, le $\delta^{13}\text{C}$ du carbone inorganique dissous dans l'eau et le $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau ont été relevés ou estimés à partir de la base de données LEVITUS pour chaque site.

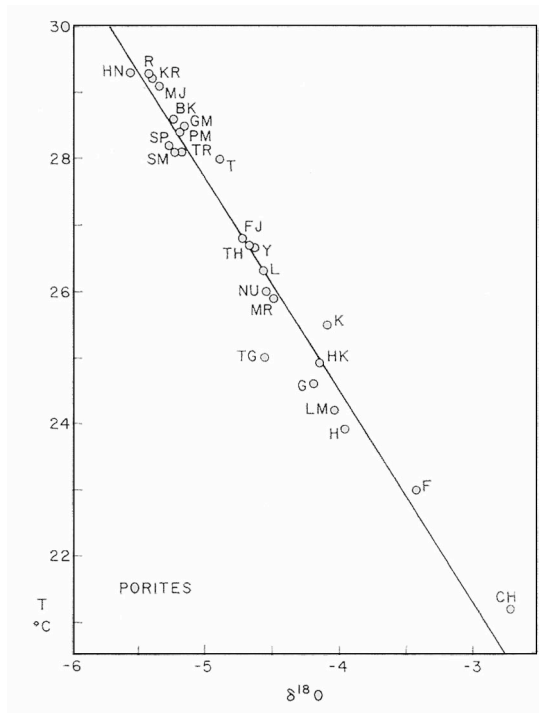


Figure 15 : Moyenne des valeurs $\delta^{18}\text{O}$ mesurées sur des *Porites* prélevés entre 0 et 6 m de profondeur, en fonction de la température de l'eau de mer dans laquelle les coraux ont grandi. Weber et Woodhead, (1972).

Pour cette calibration, les coraux ont été échantillonnés à l'échelle macroscopique à l'aide d'une mini-perceuse en prélevant l'ensemble des structures (fibres et centres de calcification). Les résultats des analyses isotopiques des coraux donnent une droite de régression $\delta^{18}\text{O}$ contre $\delta^{13}\text{C}$ pour chaque individu. Aucune particularité isotopique ne permettant de distinguer les espèces, les auteurs ont décidé de travailler toutes espèces confondues.

Pour chacune des droites, le $\delta^{18}\text{O}$ de l'équilibre isotopique correspond à la projection du $\delta^{13}\text{C}$ du carbone inorganique dissous dans l'eau sur la droite de régression. Ainsi il existe un point de la droite de régression correspondant au $\delta^{18}\text{O}$ d'une aragonite à l'équilibre isotopique et au $\delta^{13}\text{C}$ égale à celui du carbone inorganique dissous dans l'eau (figure 16), cette valeur sera nommée le $\delta^{18}\text{O}_i$.

Ensuite ils ont soustrait le $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau à cette valeur de $\delta^{18}\text{O}_i$. En comparant pour chaque corail, les résultats de cette soustraction à la température de croissance du corail (figure 17), les auteurs ont obtenu une relation linéaire de la même forme que l'équation des paléotempératures d'Epstein (1953), au premier degré.

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{aragonite}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{eau}} = 0,25(\pm 0,01).T(^{\circ}\text{C}) + 4,97(\pm 0,24)$$

Les incertitudes liées à la calibration correspondent à un niveau de risque de 5%. L'erreur sur le calcul de la température varie entre $\pm 0,36^\circ\text{C}$ pour une température de croissance égale à 1°C et $\pm 1^\circ\text{C}$ pour une température de croissance de 28°C .

Même si les mécanismes de fractionnement isotopique dans les coraux ne sont pas bien compris aujourd'hui, Smith et al. (2000) ont proposé une calibration empirique indépendante de l'espèce analysée et qui permet de relier le signal $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^{13}\text{C}$ à la température et au $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer.

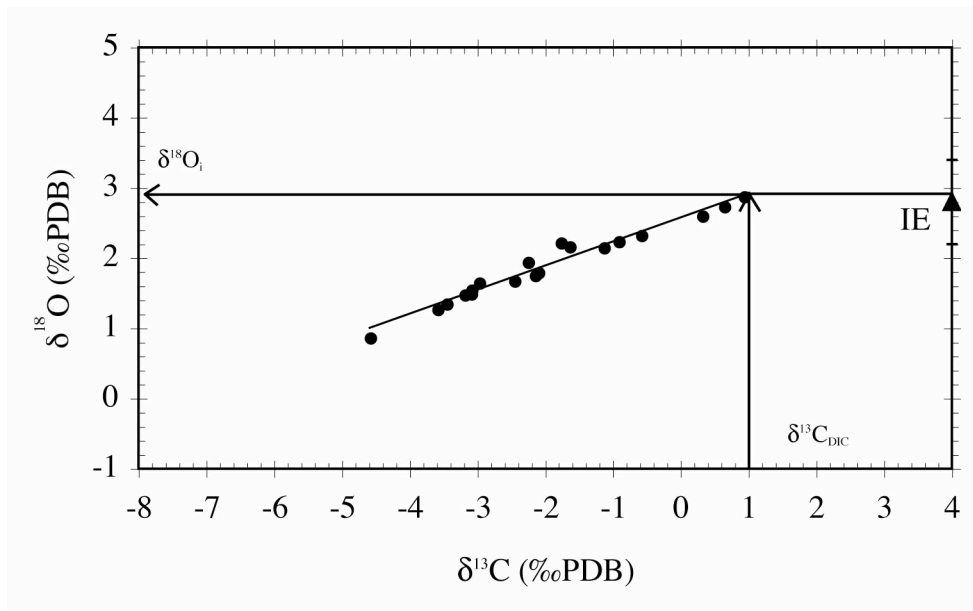


Figure 16: Diagramme $\delta^{18}\text{O}$ vs. $\delta^{13}\text{C}$ pour un corail profond. IE = point d'équilibre isotopique avec l'eau de mer. La méthode de Smith et al. (2000) s'appuie sur le fait que la projection du $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ sur la droite de régression $\delta^{18}\text{O}$ vs. $\delta^{13}\text{C}$ donne une valeur de $\delta^{18}\text{O}$ égale à la projection du $\delta^{18}\text{O}$ du point théorique de l'équilibre isotopique avec l'eau de mer ($\delta^{18}\text{O}_i$).

Si cette calibration est vérifiée, elle pourrait permettre de retracer les variations des paramètres température et/ou salinité des eaux baignant les coraux profonds et valider l'utilisation de ces derniers en paléo-océanographie. Ceci fait l'objet des Chapitres 1 et 2 de ce mémoire de thèse.

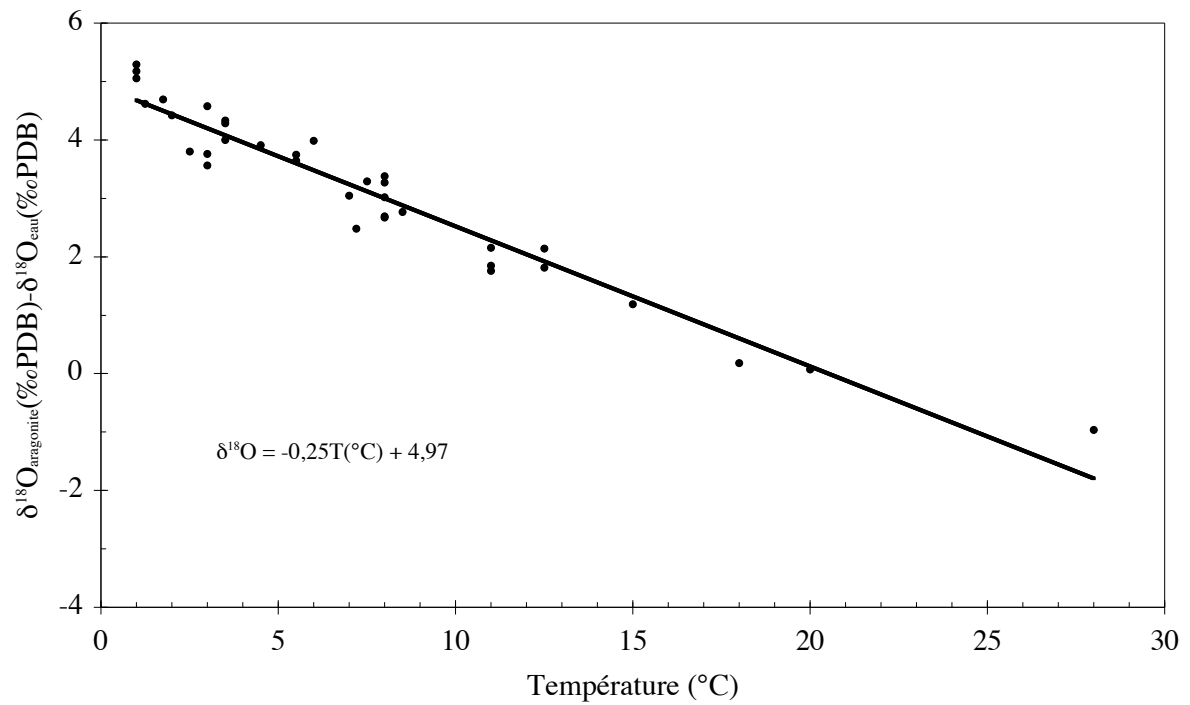


Figure 17: Diagramme ($\delta^{18}\text{O}_{\text{aragonite}}$ du corail - $\delta^{18}\text{O}$ eau de mer) quand ($\delta^{13}\text{C} = \delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$) d'après la droite de régression $\delta^{18}\text{O}$ vs. $\delta^{13}\text{C}$, par rapport à la température de l'eau de croissance du corail. (Smith et al. ,2000)

C. Rockall et Porcupine : des sites d'étude privilégiés

Alors que le rôle des eaux intermédiaires dans les changements du climat est encore mal connu, la découverte récente des coraux profonds laisse entrevoir la possibilité de retracer la variabilité de ces masses d'eau. Les caractéristiques morphologiques et géochimiques des coraux pourraient ainsi offrir un enregistrement à l'échelle séculaire voire annuelle des paramètres (température et salinité) des eaux entre 0 et 2000m de profondeur.

Afin de tester la sensibilité des coraux aux éventuels changements environnementaux, il faut se placer sur un site susceptible d'avoir subi des variations au cours du temps. On recherche ainsi l'occurrence d'un site comportant des coraux baignés par des eaux intermédiaires et dans une zone supposée sensible aux changements du climat.

I. Circulation thermohaline en Atlantique Nord

1. Sur la boucle de circulation océanique globale

L'Atlantique Nord est un point clef de la circulation océanique globale puisque c'est en mer de Norvège que la principale masse d'eau profonde se forme (figure1). En effet, entraînées par les vents, les eaux salées de l'Atlantique de surface sont conduites vers le Nord où elles se refroidissent et plongent jusqu'à 3000m de profondeur. La NADW (North Atlantic Deep Water) ainsi formée franchit les seuils qui séparent le bassin des mers nordiques du reste de l'océan Atlantique nord qu'elle inonde ensuite en se déplaçant vers le Sud. Comme nous l'avons vu dans l'introduction de cette synthèse bibliographique, ce schéma de circulation peut être modifié au cours des différents épisodes climatiques (figure 2).

De nombreuses études récentes se sont concentrées sur l'identification des masses d'eau entrant dans les mers nordiques pour y subir la convection (Dickson et Brown 1994, Holliday et al. 2000, McCartney et Mauritzen 2001). Parmi celles-ci, les eaux de sub-surface semblent jouer un rôle non négligeable (Dickson et Brown, 1994). Par ailleurs, des enregistrements récents ont mis en évidence des changements du flux d'eau entrant et sortant au niveau du seuil du Danemark entre autres, en relation possible avec les modifications climatiques rapides (Bacon 1998, Dickson et al. 1999, Hansen et al. 2001, Dickson 2003, Oppo et al 2003, Hernandez-Guerra et al. 2003, Pickart et al. 2003). Ces modifications dans la circulation des masses d'eau qui alimentent la formation de NADW peuvent éventuellement entraîner des modifications de la circulation océanique globale et, rétroactivement, des changements du climat.

L'Atlantique Nord constitue donc un endroit stratégique pour étudier les eaux intermédiaires et leur variabilité au cours du temps.

Or, de nombreux écosystèmes coralliens se développent sur les marges nord-atlantiques et en particulier, sur la marge ouest irlandaise, à proximité du passage d'une partie des eaux alimentant les mers nordiques (figure 18).

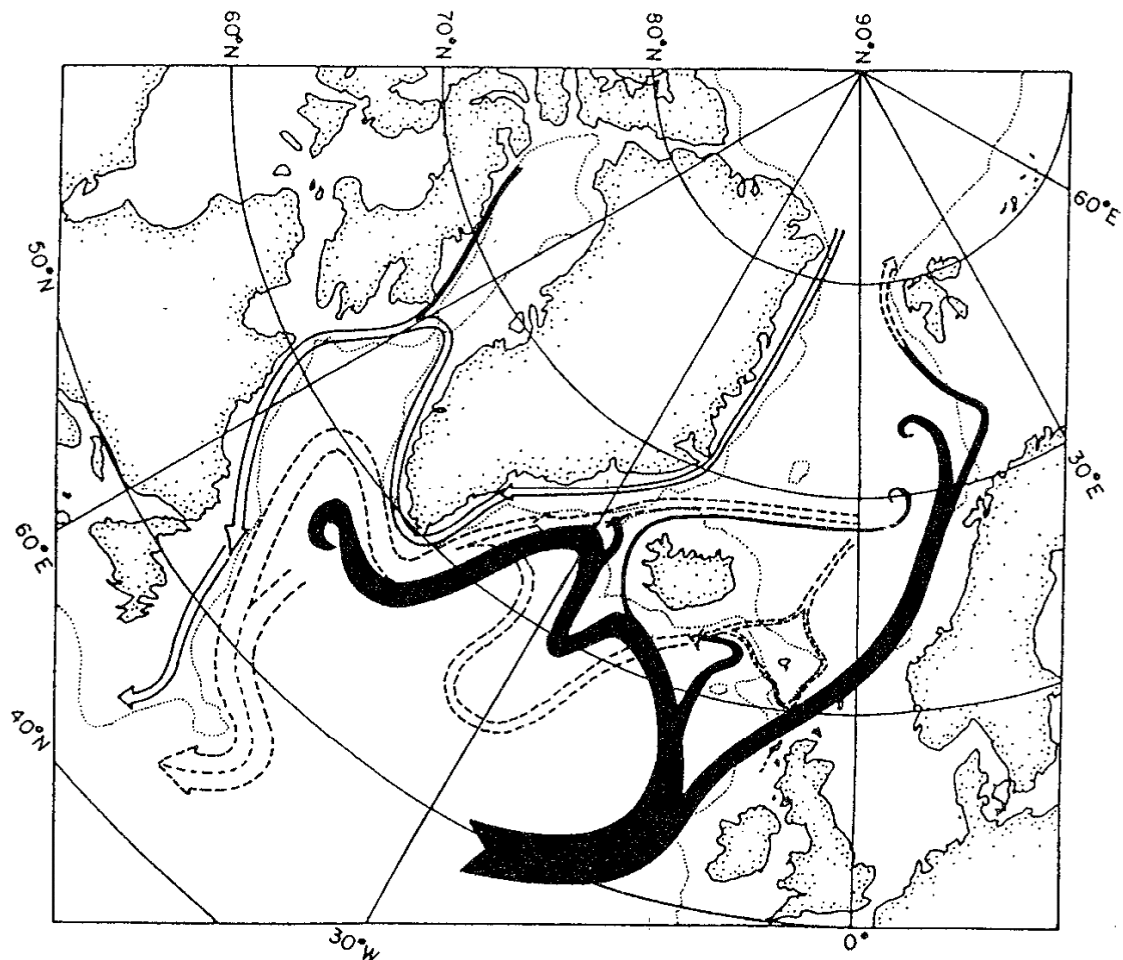


Figure 18 : Mouvement des eaux de surface chaudes (en traits pleins) alimentant les mers Nordiques pour la formation d'eau profonde (indiquée par la petite boucle à l'extrémité des flèches) en Atlantique Nord. Les eaux froides de surface sont représentées en trait vides. Dickson et Brown, (1994).

2. Les masses d'eaux de sub-surface et intermédiaires

Les groupements coralliens de la marge ouest irlandaise sont répartis dans deux bassins : les bassins de Porcupine et de Rockall (Figure 19).

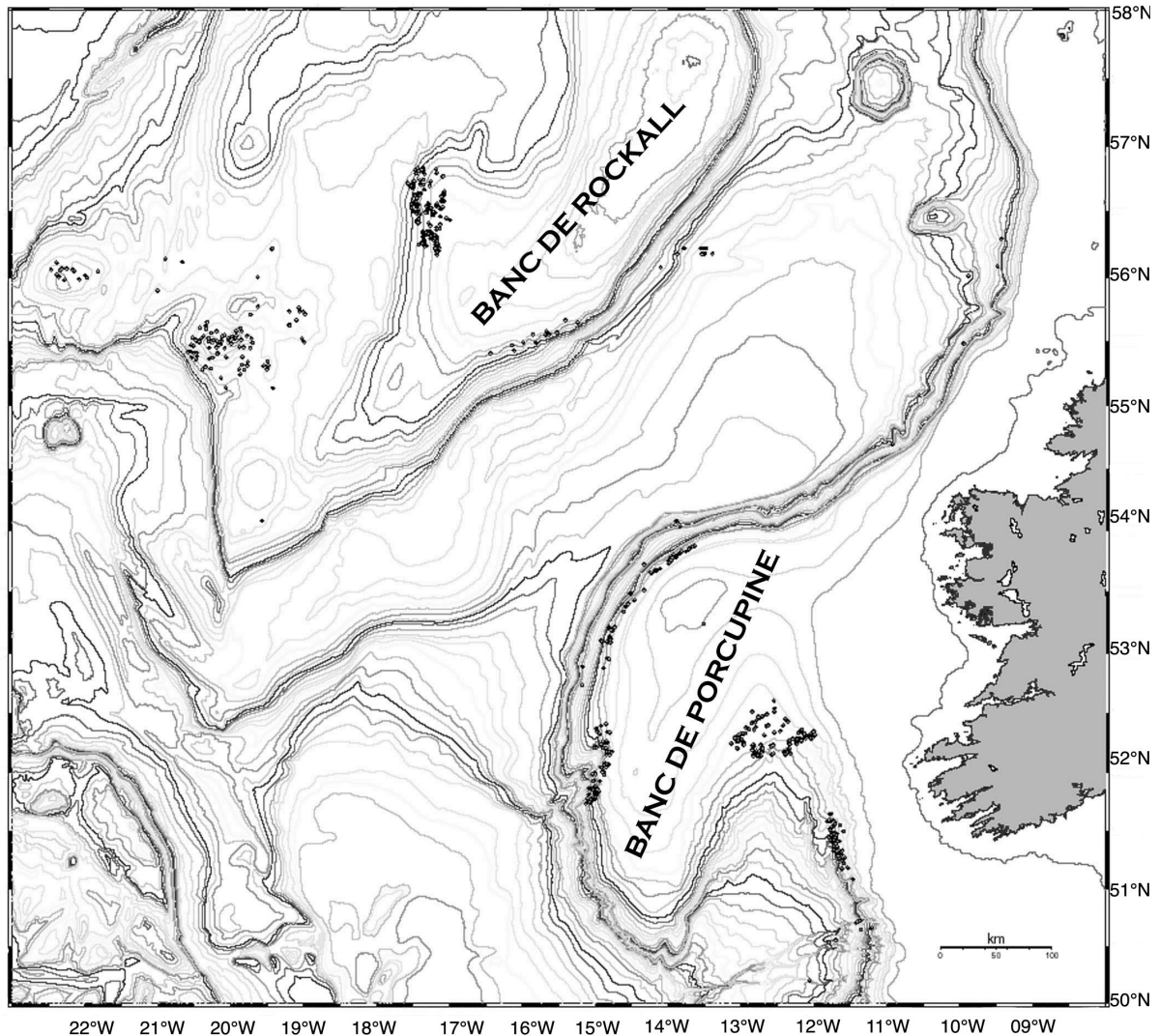


Figure 19 : Localisation des monts carbonatés nord atlantiques au large de l'Irlande.

L'hydrographie de cette région est complexe et a été décrite sur plusieurs années par différents auteurs (Ellet et Martin 1973, Harvey 1982, Holliday 2000, van Aken 2000, McCartney et Mauritzen 2001). Chacune de ces études a mis en évidence la présence de nombreux mélanges verticaux et latéraux entre les différentes masses d'eau. Ces mélanges rendent alors l'identification des sources plus difficiles (Ambar et Howe 1979, Arhan 1990, Arhan et King 1995, Holliday 2000, McCartney et Mauritzen 2001, New et al. 2001).

Pour résumer, si on considère l'océan Atlantique depuis 40°N jusqu'au nord du seuil de Rockall, on trouve entre 0 et 600-800m de profondeur une masse d'eau définie comme étant la ENAW (Eastern North Atlantic Water) (Harvey 1982, Holliday et al 2000, McCartney et Mauritzen 2001, Holliday 2003). Cette ENAW correspond en fait à une couche très mélangée de type Subpolar Mode Water (SPMW) et qui comporte des composantes des masses d'eau

sous-jacentes (Ellet et Martin 1973, Harvey 1982, Arhan 1990, Holliday et al 2000, McCartney et Mauritzen 2001, Holliday 2003). D'une manière générale la ENAW qui alimente les zones de Rockall et Porcupine suit la branche Est du courant Nord Atlantique générée par le Gulf Stream (Arhan 1990). Au cours de ce trajet, la température de surface diminue et cela occasionne alors des mouvements verticaux qui créent des anomalies positives de salinité au niveau de la thermocline (Arhan 1990, Holliday et al. 2000, McCartney et Mauritzen 2001, Holliday 2003).

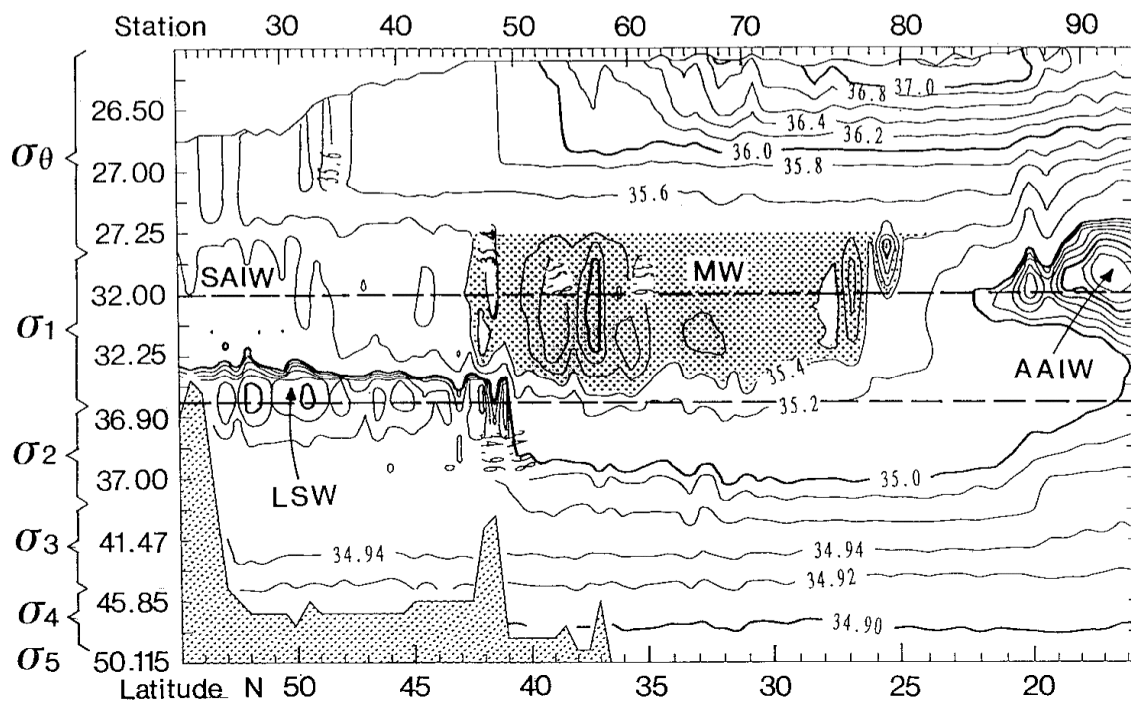


Figure 20 : Diagramme salinité en fonction de la densité et de la latitude à 20°W. Mise en évidence des différentes masses d'eau de l'Atlantique nord-est. SAIW = eaux sub-arctiques intermédiaires ; LSW = eaux du Labrador ; MW = Eau méditerranéenne ; AAIW = eaux antarctiques intermédiaires. Arhan et King, (1995).

Les masses d'eau sous-jacentes, ainsi mélangées, sont en fait de deux natures. L'une correspond à une eau froide et peu salée ($\theta = 5-9^{\circ}\text{C}$, $S < 35\text{‰}$), c'est la SAIW (Subarctic Intermediate Water) qui se déplace du nord vers le sud. L'autre masse d'eau est issue du débordement de la Méditerranée (MOW pour Mediterranean Overflow Water) (Harvey 1982, Holliday et al 2000, McCartney et Mauritzen 2001, Holliday 2003) (figure 20). Cette dernière semble se diluer très rapidement avec les autres masses d'eau lorsqu'elle se déplace vers le

Nord alors que la branche ouest de son flux garde des caractéristiques plus persistantes (Ambar et Howe 1979, Arhan et King 1995, McCartney et Mauritzen 2001). Son influence est néanmoins mise en évidence par la formation de ‘meddies’ (tourbillons d’eau méditerranéenne) contrés par la SAIW (Arhan 1990, Dickson et Brown 1994, New et al. 2001). L’arrivée de ces bulles d’eau méditerranéenne jusque dans le bassin de Rockall est encore largement discutée et on peut limiter leur influence à environ 45°N (Arhan et King 1995). Il est toutefois admis que l’eau qui baigne les bassins nord-atlantiques, comme Rockall et surtout Porcupine, possède une composante d’eau méditerranéenne plus ou moins diluée via l’arrivée de ENAW (Harvey 1982, Holliday 2000, Van Aken 2000, McCartney et Mauritzen 2001, White et al. 2003) (figure 21).

Alors que l’eau méditerranéenne va vers le Nord, comme la AAIW (Antarctic Intermediate Water (Harvey 1982, Arhan et King 1995, VanAken 2000, McCartney et Mauritzen 2001) (figure 20), la LSW (Labrador Sea Water), qui se trouve en dessous des masses d’eau précédemment citées, à partir de 1200m de profondeur environ, s’écoule vers le Sud.

Ainsi les structures coralliennes de Porcupine et Rockall, qui culminent entre 500 et 1000 m de profondeur, sont baignées essentiellement par la ENAW et à l’interface avec la LSW. La ENAW apporte alors avec elle des composantes de SAIW et MOW. La contribution potentielle de la MOW semble par ailleurs très importante pour les coraux puisque certains auteurs suggèrent que l’implantation des coraux profonds en Atlantique Nord pourrait être liée à l’arrivée de larves méditerranéennes (DeMol et al. 2002). Les larves auraient alors trouvé un milieu favorable à leur développement sur la marge Irlandaise.

II. Monts carbonatés et écosystème corallien

1. Les monts carbonatés et l’hydrodynamisme associé

a) Les reliefs sous-marins

Sur les pentes du talus continental irlandais et du plateau de Rockall, les coraux profonds se répartissent au sommet de reliefs sous-marins particuliers : les monts carbonatés. La structure de ces monts a fait l’objet de nombreuses études géophysiques, géologiques, biologiques et biochimiques, en particulier dans le cadre des programmes européens ECOMOUND

(Ecosystem of carbonate mounds), GEOMOUND (Geological system of carbonate mound) et ACES (Atlantic Coral Ecosystem Study).

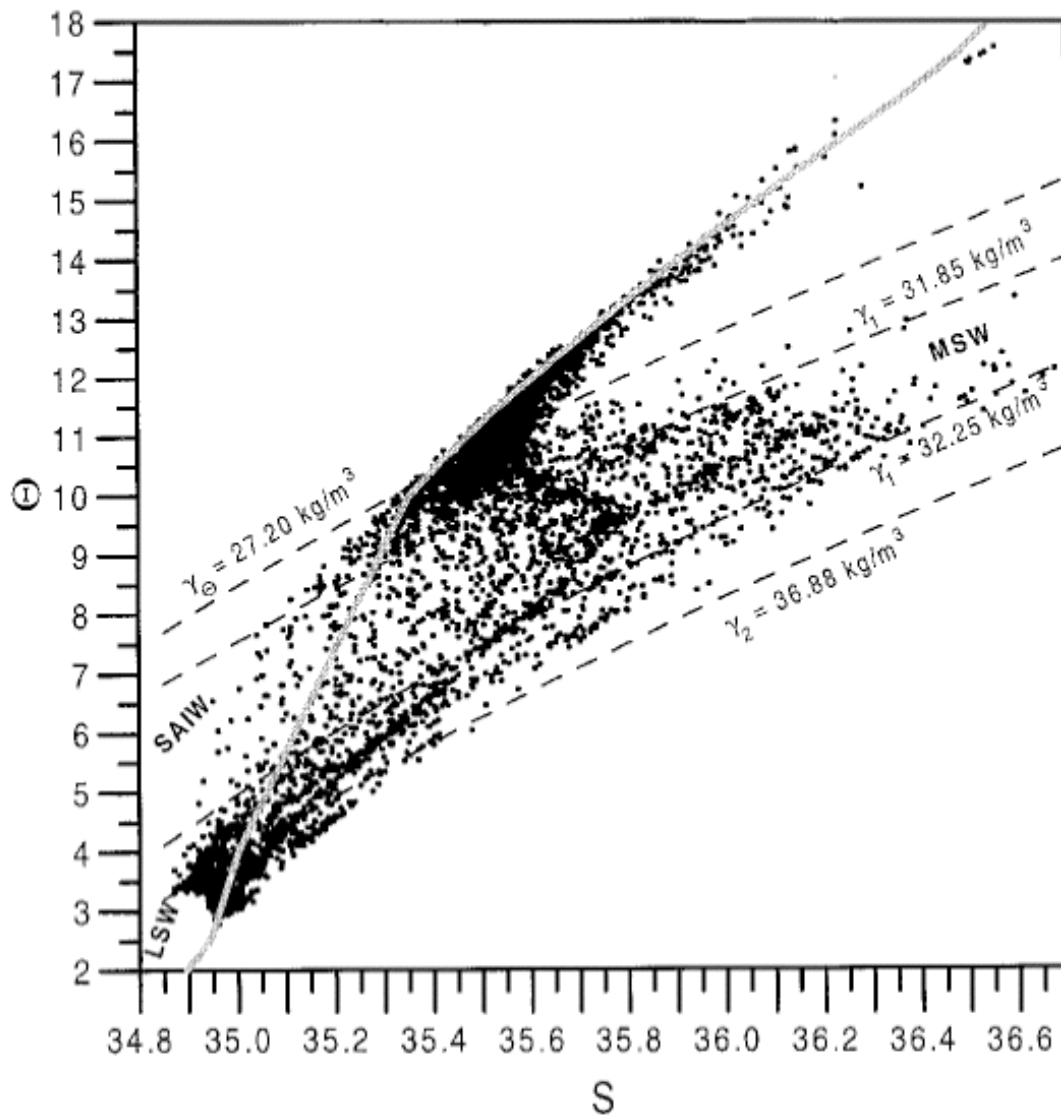


Figure 21 : Diagramme température potentielle en fonction de la salinité pour les eaux intermédiaires nord atlantique. La ligne grise sépare les eaux peu salées d'origine sub-arctique des eaux plus salées d'origine sub-tropicales (Paillet et al. 1998). Van Aken et al. (2000).

L'analyse des profils sismiques recueillis au large de l'Irlande (Henriet et al. 1998) a permis d'identifier soit des monts sous-marins individuels, soit des monts organisés en essaims, réunis par provinces (Belgica, Hovland, Magellan...) (Henriet et al. 2000, vanWeering et al.

2003) (figure 22). Avec un diamètre de 1 à 5 km, les plus grands monts peuvent atteindre une hauteur de 250m (DeMol et al. 2002). Des images obtenues par sonar latéral et sismique 3D ont mis en évidence leur forme de cône plus ou moins asymétrique (Henriet et al. 2000 ; Huvenne et al. 2002) en raison de leur position sur la pente. Celle-ci peut favoriser l'accumulation des sédiments en amont du mont, alors qu'en aval du mont se trouve souvent un fossé d'érosion creusé par de forts courants (DeMol et al. 2002). La morphologie de chaque mont semble donc dépendre du relief sur lequel il se trouve.

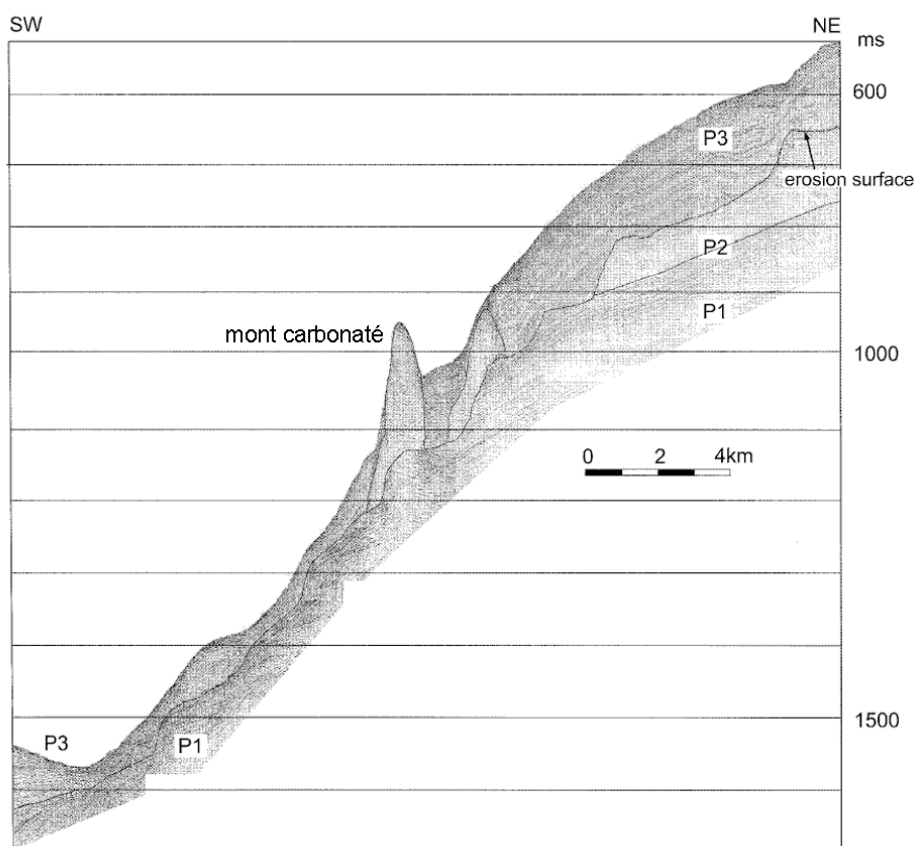


Figure 22 : Profil sismique perpendiculaire à la pente dans la région du mont Belgica. Mise en évidence du mont carbonaté. De Mol et al. (2002)

Afin de mieux comprendre cette structure, des observations in-situ ont été faites grâce à un Robot d'observation à distance (Remotly Operated Vehicle). Les flancs des monts sont couverts de rides de vagues et le sédiment contient de nombreux fragments rocheux ou « drop stones » déchargés par les icebergs. En surface, les monts apparaissent riches en coraux

vivants et débris de coraux morts pris dans le sédiment (DeMol et al. 2002). La partie supérieure des monts semble donc constituée d'une accumulation de coraux. Les spécimens vivants se trouvent principalement sur le sommet des monts alors que le haut des pentes est couvert de débris éboulés. L'abondance de coraux vivants est d'autant plus importante que le relief est important (DeMol et al. 2002).

Par ailleurs, les coraux peuvent aussi se développer sur d'autres types de reliefs : les volcans de boue (Mont Thérèse par exemple) (DeMol et al. 2002).

Alors que la formation des volcans de boue est clairement associée à des fuites de gaz comme le méthane, la formation des autres monts carbonatés reste à comprendre. Certains auteurs ont proposé une affinité des coraux pour les émanations hydrocarbonées en raison de l'affinité de certains coraux profonds de la Méditerranée et de la mer du Nord pour les plateformes pétrolières (Henriet 1998, Bell et Smith 1999, Hovland 2003, van Weering 2003). Cependant, aucun indice n'a permis à ce jour de valider cette hypothèse en ce qui concerne les coraux de Porcupine et de Rockall. En effet, aucune structure de faille ou de zones de réflexion sismique chaotique qui pourrait montrer la présence de gaz n'a pu être mise en évidence au niveau de ces monts (DeMol et al. 2002). Par contre la plupart des monts reposent sur une surface d'érosion (figure 22). De plus il existe aussi des monts enfouis, reposant aussi sur une surface d'érosion (van Weering et al. 2003) (figure 23). Ceci laisse entrevoir un mode de formation des monts associé à des événements géologiques particuliers.

La présence de ces monts enterrés met en évidence l'impact de l'hydrodynamisme sur la formation et le devenir des monts carbonatés. En effet, les monts recouverts se trouvent dans des zones de faibles courants : là où la sédimentation est supérieure au taux de croissance des coraux. De même, l'installation des coraux nécessite une surface indurée pour la fixation de la larve (White et al. 2003). Ceci implique de forts courants pour empêcher une sédimentation trop abondante.

Ainsi le développement des coraux et l'hydrodynamisme semblent en lien étroit avec le devenir des monts carbonatés. Quant à l'enchaînement des événements géologiques responsables de leur formation, les carottages faits lors de la mission Geoscience (MD123 en 2001) devraient permettre de mieux les cerner. Ceci sera développé dans le Chapitre III de ce mémoire de thèse.

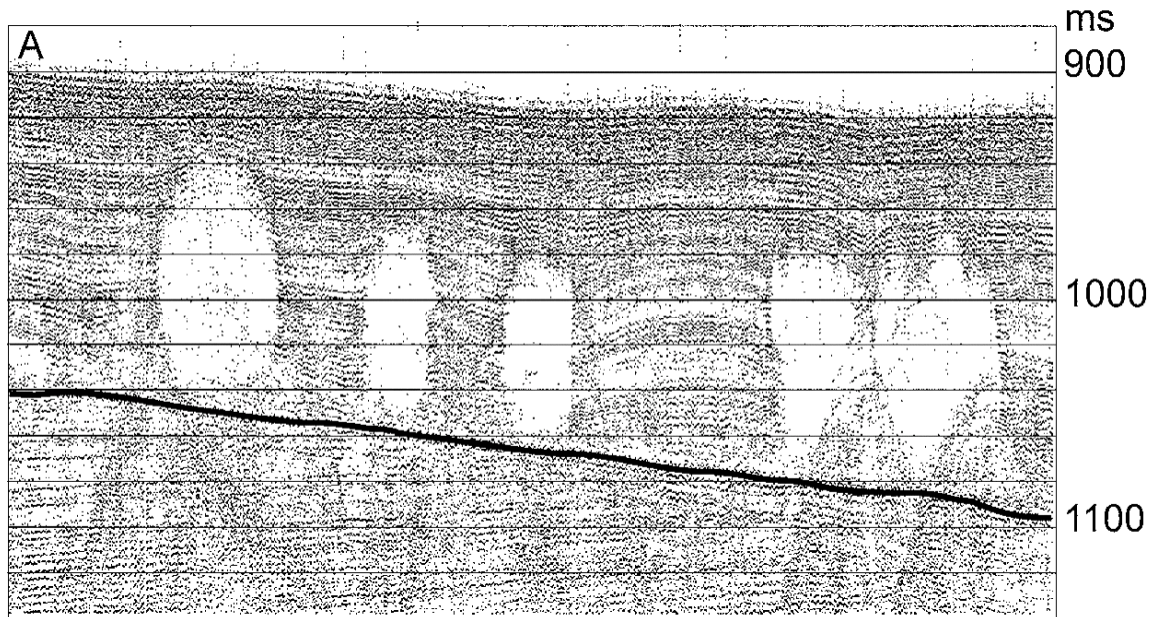


Figure 23 : Profil sismique montrant 5 monts carbonatés reposant sur une surface d'érosion (en trait noir) et enfouis sous du sédiment. De Mol et al. (2002)

b) Aspects hydrodynamiques

L'augmentation de densité des masses d'eau vers le Nord du bassin Est Atlantique génère un courant vers le pôle dans les premiers 500m pouvant atteindre 5cm/s (Pingree et LeCann 1989). Ces courants de pente sont chauds et salés et leur intensité est maximale autour de 400-600m de profondeur (White et Bowyer 1997). Durant certains mois de l'année (Septembre, Octobre, Mars et Avril) ces courants de pente diminuent ou s'inversent. Ceci modifie alors fortement l'hydrodynamisme du bassin (White et al. 2003).

En dessous de cette zone, il existe aussi des courants de contour qui balayent le fond marin et la base des monts carbonatés (White et al. 2003).

Les bassins de Porcupine et de Rockall sont aussi le siège d'ondes internes (White et al. 2003). Il s'agit d'oscillations périodiques de la colonne d'eau générées par des perturbations de la stratification verticale de la densité. La périodicité et l'amplitude de ces ondes sont fonction de la topographie sous marine. Elles peuvent se réfléchir de mont en mont et leur résonance se trouve vers 700-800m de profondeur dans le bassin de Rockall, c'est à dire là où les coraux se développent (White et al. 2003). En se répercutant sur le talus continental elles amplifient les courants de fond. Ces derniers peuvent alors remettre en suspension une partie des sédiments créant des zones néphéloïdes sur les flancs des monts (White et al. 2003).

En plus de ces mouvements horizontaux, les reliefs de Porcupine et de Rockall sont aussi l'objet des brassages verticaux décrits précédemment pour ENAW car les premiers 800m sont sujets à des mélanges hivernaux importants (White et al. 2003). Ceux-ci viennent se rajouter aux 'colonnes de Taylor' (tourbillons géostrophiques bidimensionnels) qui peuvent se former sur les bords du bassin de Porcupine ou encore les quelques tourbillons observés autour des monts carbonatés (White et al. 2003).

Finalement les pentes des bassins de Rockall et de Porcupine sont balayées par des courants pouvant atteindre une dizaine de cm/s. Ces courants très forts empêchent la sédimentation et sont donc favorables au développement des coraux. Par ailleurs le brassage vertical de la colonne d'eau permet les apports nutritifs nécessaires à la vie de l'écosystème corallien.

Ainsi l'hydrodynamisme qui sculpte les monts permet aussi le développement de tout un écosystème. Quant à l'origine de cet écosystème, l'influence des masses d'eau reste une hypothèse privilégiée pour certains auteurs (DeMol et al. 2002, Freiwald 2002, White et al. 2003). Cette hypothèse sera discutée au chapitre III de ce manuscrit.

2. Un écosystème méconnu à protéger

La découverte récente des monts carbonatés et des coraux profonds au large de l'Irlande a suscité un vif enthousiasme de la part des scientifiques (Malakoff, 2003). En effet l'occurrence de coraux profonds observés en Méditerranée et en mer du Nord aux pieds des plateformes pétrolières (Bell et Smith 1999), a laissé présager d'éventuelles ressources en hydrocarbures dans les bassins de Porcupine et de Rockall (Henriet et al. 1998). Cette motivation a donc été un des moteurs de l'exploration de ces zones encore méconnues.

Ainsi, plusieurs missions d'observation ont permis de mettre en évidence tout un écosystème associé aux monts carbonatés et aux coraux profonds.

Les coraux présents dans ces bassins sont majoritairement des *Lophelia pertusa*, mais on trouve aussi une grande quantité de *Madrepora oculata* et quelques *Caryophylla sarsaie* et *Desmophyllum cristagalli* (Freiwald 2002). Ces colonies constituent une niche écologique pour de nombreux organismes sous-marins. Plus de 868 espèces de mollusques, crustacés et poissons ont été recensées à ce jour dans les habitats de *Lophelia* (Rogers 1999). Certaines de ces espèces n'avaient d'ailleurs jamais été décrites auparavant. Les monts carbonatés de Rockall et de Porcupine présentent donc un intérêt écologique remarquable.

Comme c'est le cas en mer de Norvège, cette zone constitue avant tout une zone de pêche privilégiée. En effet, l'abondance des coraux offre un abri aux poissons et assure ainsi une forte ressource halieutique. Ces coraux sont d'ailleurs connus des pêcheurs depuis longtemps (Le Danois, 1948). Cependant l'unique moyen pour atteindre ces profondeurs reste le chalutage profond. Or ce dernier entraîne avec lui les poissons et leur habitat : les coraux. C'est pourquoi, à peine découvert, cet écosystème riche et unique est déjà en danger (Malakoff, 2003). De nombreuses prises de vue sous marines illustrent les dégâts du passage des chaluts (Hall-Spencer et al. 2001, Roberts et Hirshfield, OCEANA 2003) montrant des colonies coralliennes, brisées, s'effondrant le long des pentes et mettant en péril tous les organismes qui se servaient de celles-ci comme habitat.

Ainsi, pour les 41 pays qui abritent des coraux profonds, les intérêts économiques à court terme et les intérêts écologiques de la région entrent en compétition. En mer de Norvège et au Canada le chalutage a été interdit dans les zones coralliennes mais ce n'est pas le cas de tous les pays. A l'heure actuelle de nombreux efforts sont déployés (pétitions, conférences d'information...) pour protéger cet écosystème dont on ne connaît encore ni l'installation, ni la biologie et encore moins le devenir.

En outre, les monts carbonatés et les coraux profonds constituent un patrimoine non seulement économique et écologique mais aussi scientifique. En effet, comme nous l'avons vu dans les parties précédentes, **l'étude des coraux profonds pourrait en particulier permettre de reconstituer et de comprendre les mécanismes des variations océaniques passées, ceci dans le but d'anticiper l'évolution de l'océan et de ses ressources avec le changement climatique amorcé.**

Que ce soit pour les pêcheurs ou les scientifiques les coraux profonds sont peut-être « *out of sight but no longer out of mind* » (Roberts et Hirshfield, 2003)

***CHAPITRE I :
LE SIGNAL TEMPERATURE DANS LES
CORAUX PROFONDS***

I. LE SIGNAL TEMPERATURE DANS LES CORAUX PROFONDS

Le but de ce chapitre est de tester l'utilisation du signal isotopique $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$ dans les coraux profonds pour retracer les variations de la température de leur eau de croissance. Il s'agit donc de confronter la méthode de calcul des températures mise au point par Smith et al. (2000) avec les données récentes concernant le fractionnement isotopique dans les coraux (Adkins et al. 2003, Rollion-Bard et al. 2003, Blamart et al. 2005) et de déterminer les limites de la méthode dans l'objectif d'une application paléo-océanographique.

1. Contexte et stratégie

a) Calibration de Smith et al. 2000 et données microstructurales

S'appuyant sur la relation supposée linéaire, existant entre les rapports isotopiques de l'oxygène et du carbone, Smith et al. (2000) ont proposé une méthode¹ pour interpréter la variabilité isotopique des coraux profonds en terme de température de l'eau de croissance. L'équation empirique qui en découle relie la température de l'eau de croissance du corail et le $\delta^{18}\text{O}$ de cette eau, au $\delta^{13}\text{C}$ du Carbone Inorganique Dissous (DIC) et à l'équation de la droite $\delta^{18}\text{O}/\delta^{13}\text{C}$ propre au corail. Cependant, les incertitudes sur les mécanismes de fractionnement impliqués dans le corail ont fortement ralenti l'interprétation du signal isotopique en tant que traceur environnemental. C'est la raison pour laquelle aucune autre calibration n'a été proposée depuis.

Des travaux récents ont mis en évidence une inhomogénéité des valeurs de composition isotopique au sein du corail² (Adkins et al. 2003, Rollion-Bard et al. 2003, Blamart et al. 2005). Cette variation de la répartition des isotopes au sein du corail a abouti à la distinction de deux éléments microstructuraux de composition isotopique différente : les fibres aragonitiques et les centres de calcification. Alors que les premières présentent bien une régression linéaire positive entre $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$, les seconds ne suivent pas cette tendance. Ainsi, l'hypothèse de la linéarité du signal sur laquelle repose la méthode de Smith et al. (2000) n'est pas vérifiée en tout point du corail.

¹ voir Synthèse Bibliographique B

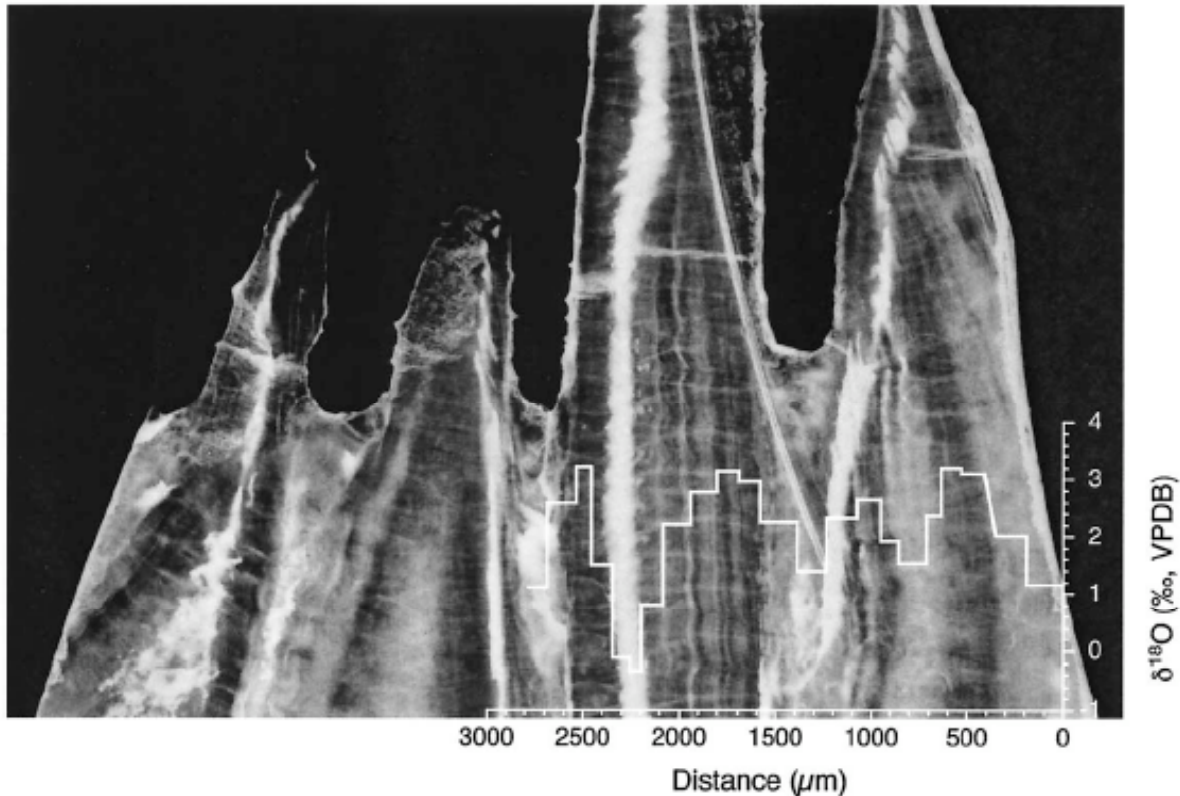


Figure 1 : $\delta^{18}\text{O}$ des fibres aragonitiques (en sombre) et des centres de calcification (en blanc) échantillonnés à l'aide d'un Micromill® en fonction de leur position dans le corail (*Desmophyllum cristagalli*). Les résultats sont juxtaposés à la photographie de la lame mince utilisée pour l'échantillonnage. Adkins et al. (2003)

En fait, la calibration de Smith et al. (2000) a été proposée à partir d'un macro-échantillonnage des coraux ne tenant pas compte des microstructures. Ils ont ainsi intégré à la fois la partie linéaire et la partie non linéaire du signal isotopique, ce qui a pu biaiser l'équation de la droite utilisée pour retrouver la température. Il faut donc vérifier si la méthode Smith et al. (2000) est vérifiée avec un échantillonnage sélectif.

b) Stratégie

Pour cela, la composition isotopique (C et O) de six coraux du genre *Lophelia pertusa* ayant grandi dans des eaux de température allant de 6,5 à 14°C a été analysée selon deux modes d'échantillonnage : l'un prenant compte des microstructures (micro-échantillonnage), l'autre non (macro-échantillonnage). Pour chaque corail et chaque échantillonnage, une température a été calculée en appliquant la méthode de Smith et al. 2000.

² voir Synthèse Bibliographique B

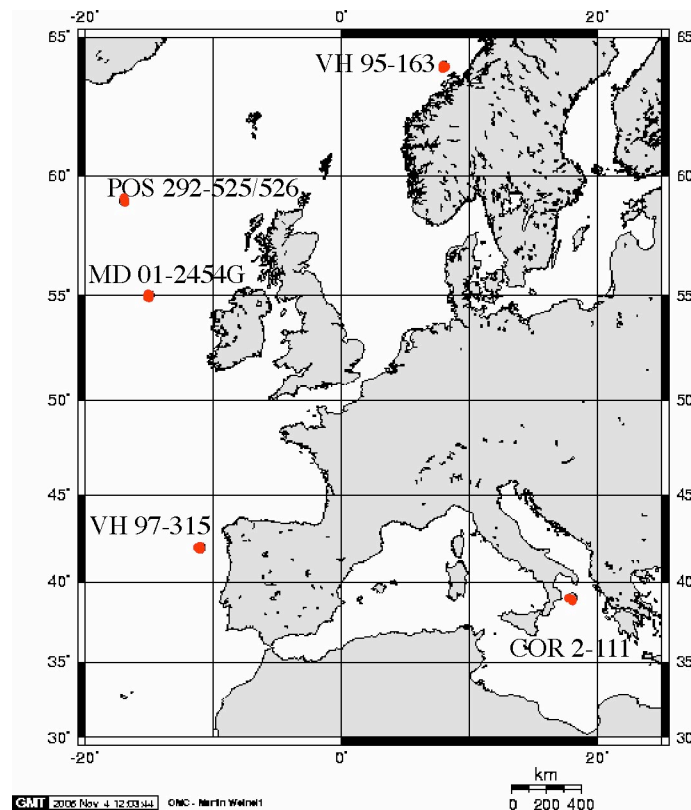
2. Matériel et choix de l'échantillonnage

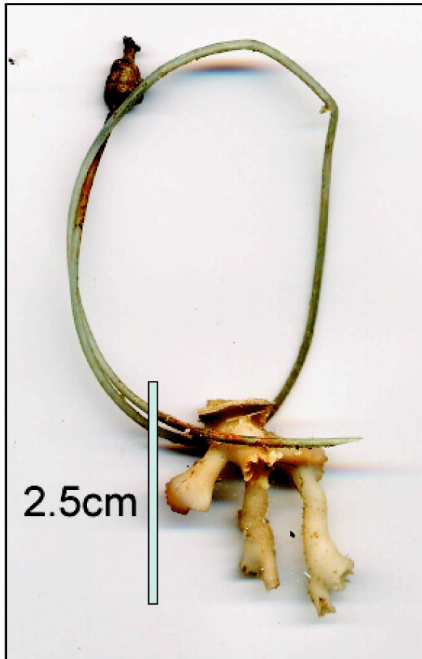
a) Matériel

Les coraux choisis pour le test de la calibration de Smith sont des *Lophelia pertusa* prélevés vivants dans des eaux de températures allant de 6,5 à 14°C (température moyenne annuelle) (Tableau 1) (figure 2). Ces températures ont été estimées à partir de la base de données LEVITUS 94 (World Ocean Atlas, Levitus et al. 1994).

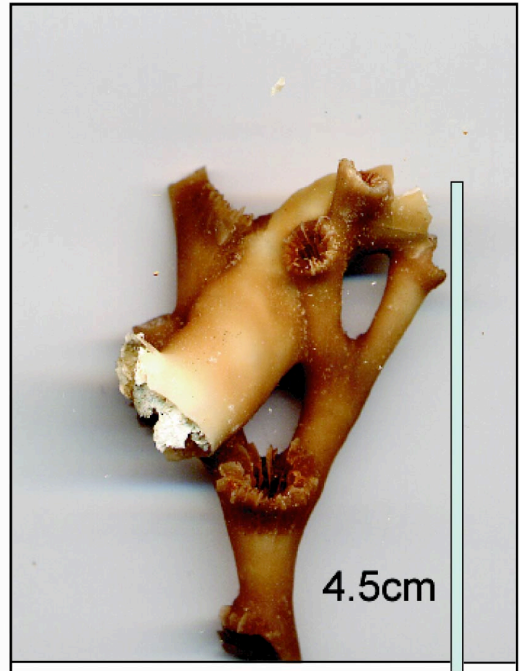
Prélèvement	Latitude	Longitude	Profondeur (m)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{eau}}$ (‰-PDB)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ (‰-PDB)	T _{moyenne annuelle} (°C)	T _{min} (°C)	T _{max} (°C)
COR 2-111	39°35.37N	18°22.99E	497	1.13	1.0	14	14	14,3
VH 95-163	64°04.95N	08°01.63E	290	0.11	1.2	6.5	6,4	7,1
VH 97-315	42°46.59N	11°46.88W	823	0.11	0.8	11	10,7	11,2
POS 292-525	59°18.71N	17°04.50W	839	0.02	1.4	7	6,4	7,3
POS 292-526	59°11.06N	17°12.70W	515	0.02	1.4	8,3	8,3	8,8
MD 01-2454G	55°31.17N	15°39.08W	747	0.28	1.3	8.5	6,6	9,5

Tableau 1 et carte : Coordonnées et données hydrologiques et isotopiques des sites où des coraux ont été prélevés vivants.

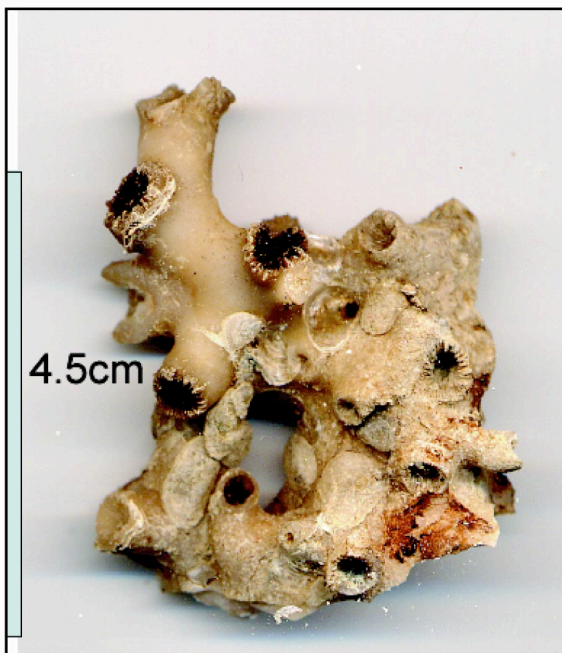




COR 2-111 Méditerranée
497m de profondeur
Lophelia pertusa



VH-97-315 Galicia Bank
823 m de profondeur
Lophelia pertusa



POS-292-525 Hatton Bank
839m de profondeur
Lophelia pertusa



POS-292-526 1 Hatton Bank
513-519m de profondeur
Lophelia pertusa

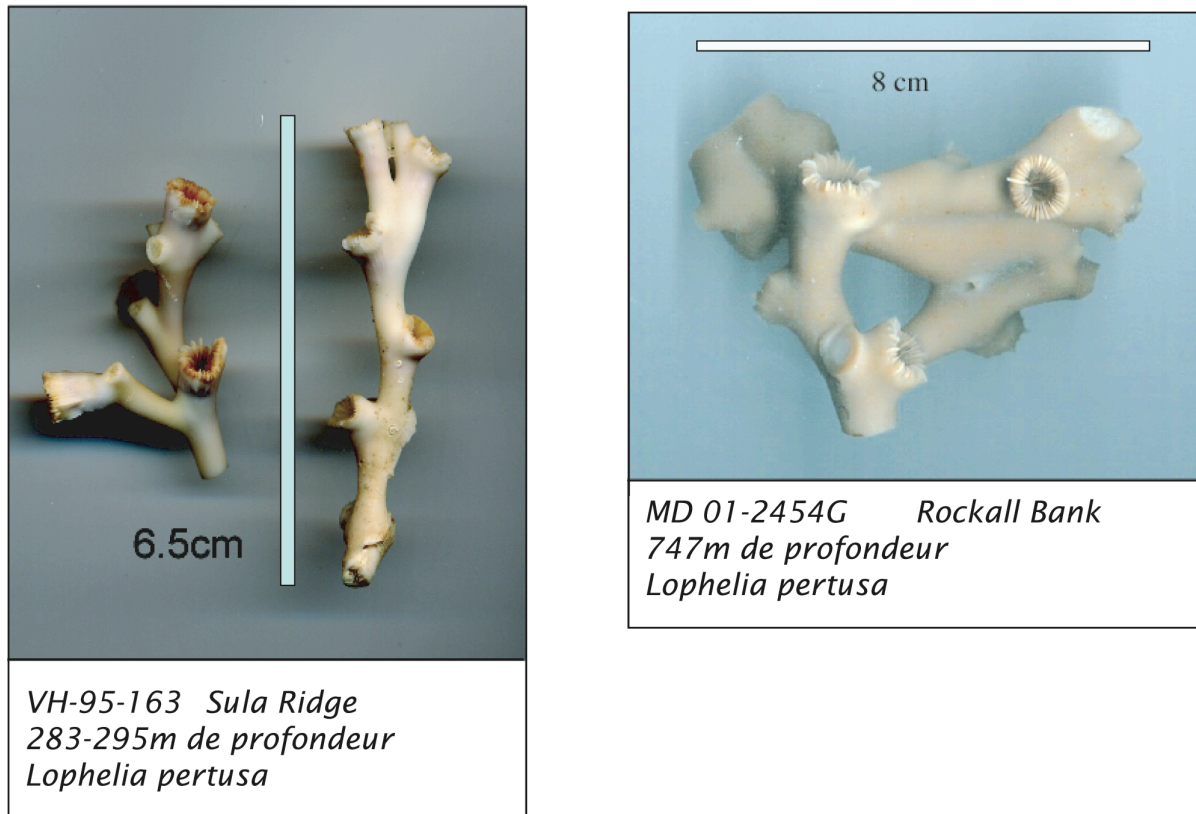


Figure 2 : Photographies et inventaire des différents coraux *Lophelia pertusa* prélevés vivants et utilisés dans cette étude.

Les valeurs de $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau}}$ ($\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer) proviennent soit directement de la base de données GEOSECS (Ostlund et al. 1987) (COR 2-111, VH95-163 et VH97-315 (Epstein, 1953)), soit de la régression linéaire existant entre les valeurs de salinité et les valeurs de $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau}}$ déduites des données GEOSECS pour les eaux intermédiaires de l'Atlantique Nord (voir annexes). Les salinités utilisées pour faire le calcul sont alors extraites de la base de données LEVITUS 94 (Levitus et al. 1994).

Il est à noter que pour la MD 01-2454G, des mesures de $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau}}$ ont été publiées par Frew et al. (2000) et diffèrent de celles trouvées grâce à la relation existant entre le $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau}}$ et la salinité de l'eau pour les eaux intermédiaires de l'Atlantique (0‰PDB contre $0,28\text{‰PDB}$). Ceci s'explique par le fait que les mesures isotopiques de l'eau de mer ont été faites en 1991 (lors des programmes WOCE et CONVEX). Or, le début des années 90 est remarquable par le refroidissement des eaux et surtout une baisse de la salinité ($\sim 0,10\text{‰}$) (ARGO database, Ellet Line) à cet endroit. La figure 3 montre que les points de Frew et al. (2000) donnent une droite de régression linéaire $\delta^{18}\text{O}/\text{salinité}$ différente de celle donnée par l'ensemble des points GEOSECS (Ostlund et al. 1987) pour les eaux intermédiaires nord-atlantiques.

Les mesures du programme CONVEX (Frew et al. 2000) ayant été pratiquées durant des événements exceptionnels pour ce site nous avons préféré ne pas utiliser la mesure existant à proximité de notre site d'étude. La valeur $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau}}$ a donc été calculée à partir la régression linéaire donnée entre l'ensemble des points de mesures $\delta^{18}\text{O}$ /salinité existant pour les eaux intermédiaires nord-atlantiques et sur la base de la salinité moyenne annuelle. Ceci nous permet de garder une homogénéité vis à vis des autres échantillons.

Les valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ ont été estimées à partir des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ des foraminifères benthiques *Cibicides wuellerstorfi* du sommet de la carotte SU 92-33 (38°25'38 N, 0° 33'86 E, 622 m) pour COR 2-111, et des *Planulina arimenensis* (Duplessy et al. 1988, deMenocal et Baker 2000) de la MD 01-2454G (55°31,17N, 15°39,08W, 747m) pour MD 01-2454G. Pour les autres échantillons, les valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ ont été estimées à partir de la concentration en oxygène dissous dans l'eau suivant la régression linéaire existant entre la concentration en oxygène dissous dans l'eau et le $\delta^{13}\text{C}$ du carbone inorganique dissous dans l'eau (DIC)³ (Duplessy et al. 1984).

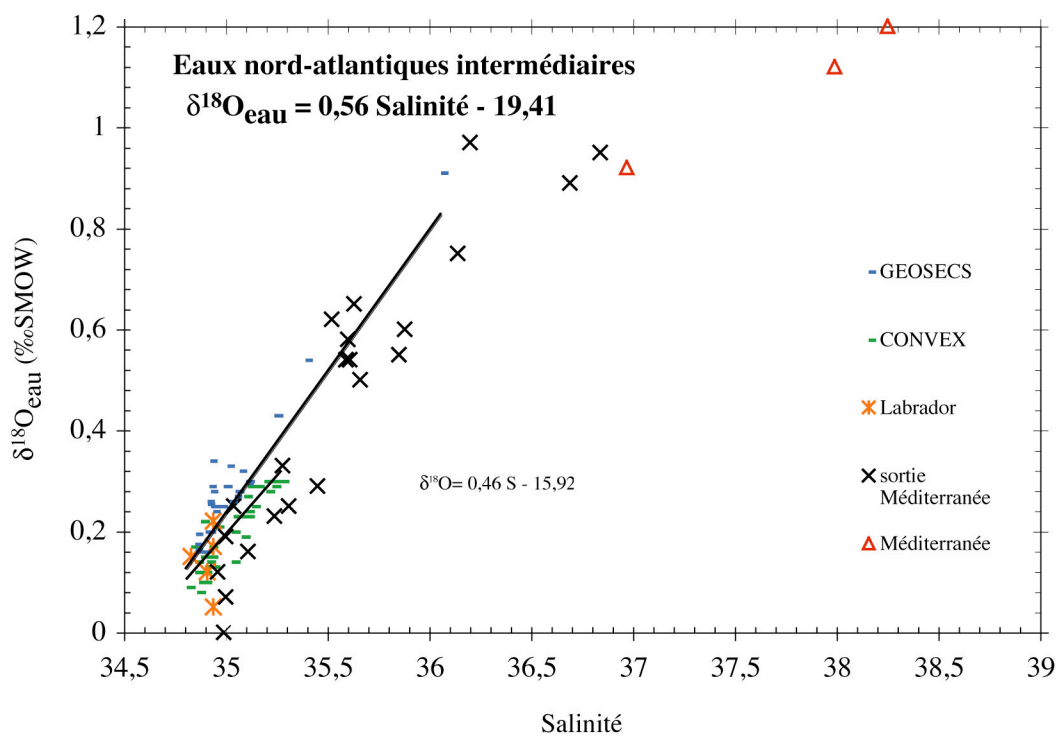


Figure 3 : Diagramme $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau (‰, SMOW) en fonction de la salinité (‰) obtenu à partir des bases de données GEOSECS (Ostlund et al. 1987) et CONVEX (Frew et al. 2000) pour les eaux intermédiaires nord-atlantiques, Tan et Strain, (1996) pour le Labrador, Pierre (1999), pour la mer Méditerranée.

³ Relation établie à l'aide des données en Annexe pour les sites de l'Atlantique nord depuis la sub-surface jusqu'aux eaux intermédiaires.

Pour chaque site, la composition isotopique d'une aragonite biogénique précipitée à l'équilibre isotopique avec l'eau de mer a été calculée à partir de l'équation de Böhm et al. (2000). Cette équation de paléotempérature pour l'aragonite biogénique compile les analyses isotopiques de divers squelettes d'organismes marins (éponges, mollusques et foraminifères) dans une gamme de température allant de 3 à 28°C:

$$\delta^{18}O_{\text{aragonite}} = \frac{20 - T(^{\circ}C)}{4,42} + \delta^{18}O_{\text{eau}} \quad \text{Böhm et al. (2000)}$$

Le $\delta^{13}C$ de l'équilibre isotopique a été calculé avec la formule empirique établie à partir de précipitations inorganiques d'aragonite réalisée par Romanek et al. (1992) :

$$\delta^{13}C_{eq} = \delta^{13}C_{DIC} + 2,7(\pm 0,6) \quad (\text{entre } 10 \text{ et } 40^{\circ}C) \quad \text{Romanek et al. (1992)}$$

Ces points d'équilibre isotopique ont été reportés sur chaque graphe à titre de comparaison avec les valeurs isotopiques obtenues dans les coraux.

L'incertitude liée à la paramétrisation de l'équation de Böhm et al. (2000) sur le $\delta^{18}O_{\text{aragonite}}$ à l'équilibre isotopique avec l'eau de mer est :

$$\Delta \delta^{18}O_{\text{aragonite}} = 0,15 + 0,01.T(^{\circ}C) \quad \text{Böhm et al. (2000)}$$

L'incertitude sur la détermination du $\delta^{13}C_{DIC}$ vient s'ajouter à l'incertitude sur la détermination du $\delta^{13}C$ de l'aragonite à l'équilibre isotopique avec l'eau de mer liée à la dispersion des mesures réalisées par Romanek et al. (1992). Le $\delta^{13}C_{DIC}$ étant généralement calculé à partir de la relation existant entre le $\delta^{13}C_{DIC}$ et la quantité d'oxygène dissous dans l'eau de mer (voir annexes). L'erreur sur ces dernières est difficile à estimer.

b) Choix de l'échantillonnage

Après nettoyage, chaque morceau de corail a subi un échantillonnage macroscopique à l'aide d'une mini-perceuse (voir les annexes-méthodes). Seule la thèque des coraux a été échantillonnée pour éviter de prélever les nombreux centres de calcification présents dans les septes.

Dans un deuxième temps, ces mêmes coraux ont été échantillonnés avec une résolution spatiale aussi précise que leur taille le permettait (micro-échantillonnage).

Il existe à l'heure actuelle deux techniques de micro-échantillonnage : l'une utilise la micro-sonde ionique (Blamart et al. 2005), l'autre un Micromill® (Adkins et al. 2003). La micro-sonde ionique s'avère la technique la plus précise spatialement, puisqu'elle permet de faire des mesures « in-situ » et sur une quantité de carbonate beaucoup moins importante (environ $3.10^3 \mu\text{m}^3$) que ce que nécessitent des mesures au spectromètre de masse (environ $24.10^6 \mu\text{m}^3$). Cependant, la technique de la sonde ionique est de loin la technique la plus difficile à mettre en œuvre et la plus coûteuse. De plus, s'agissant d'une technique récente, certains problèmes de calibration sont encore à résoudre en raison du manque de standards certifiés à l'échelle de la mesure. C'est pourquoi nous avons choisi d'utiliser le Micromill®, gracieusement mis à notre disposition par Catherine Pierre (LODYC, PARIS). Cet appareil permet d'échantillonner sélectivement les fibres aragonitiques sur des lames minces de coraux à condition d'avoir des microstructures que l'on puisse distinguer à la loupe binoculaire.

Les calices suffisamment larges (diamètre supérieur à 0,5cm) et d'une épaisseur supérieure à 1 mm environ ont été découpés afin de faire une lame mince pour le micro-échantillonnage (figure 4). Seuls 5 des 6 spécimens répondaient à ces critères et ont donc été analysés à la fois de façon macro et microscopique.

Le calice MD 01-2454G C3b a servi de test pour vérifier la particularité isotopique des centres de calcification. L'aragonite prélevée au niveau des centres de calcification de cette section présente bien des valeurs isotopiques ne s'alignant pas avec les autres couples de données $\delta^{18}\text{O}/\delta^{13}\text{C}$, et présente, comme l'ont montré Rollion-Bard et al. (2003), une valeur $\delta^{13}\text{C}$ 1,45‰ plus faible que les plus petites valeurs $\delta^{13}\text{C}$ des points de la droite de régression tout en conservant le même $\delta^{18}\text{O}$ (figure 5). Ces observations confirment l'intérêt de ne prélever que les fibres aragonitiques pour définir la droite de régression linéaire au mieux. (Par conséquent, pour le calice MD 01-2454G C3b, ce point particulier n'a pas été pris en compte dans la détermination de la droite.)

D'autre part, malgré le nettoyage, certains échantillons présentaient un encroûtement extérieur qui a dû être échantillonné. Les valeurs isotopiques de cet encroûtement tendent vers les valeurs de l'équilibre isotopique mais ne restent pas sur la droite de régression $\delta^{18}\text{O}/\delta^{13}\text{C}$ (figure 5), c'est pourquoi nous n'avons pas non plus tenu compte de ces points pour la détermination des droites, pour les macro et les micro-échantillonnages.

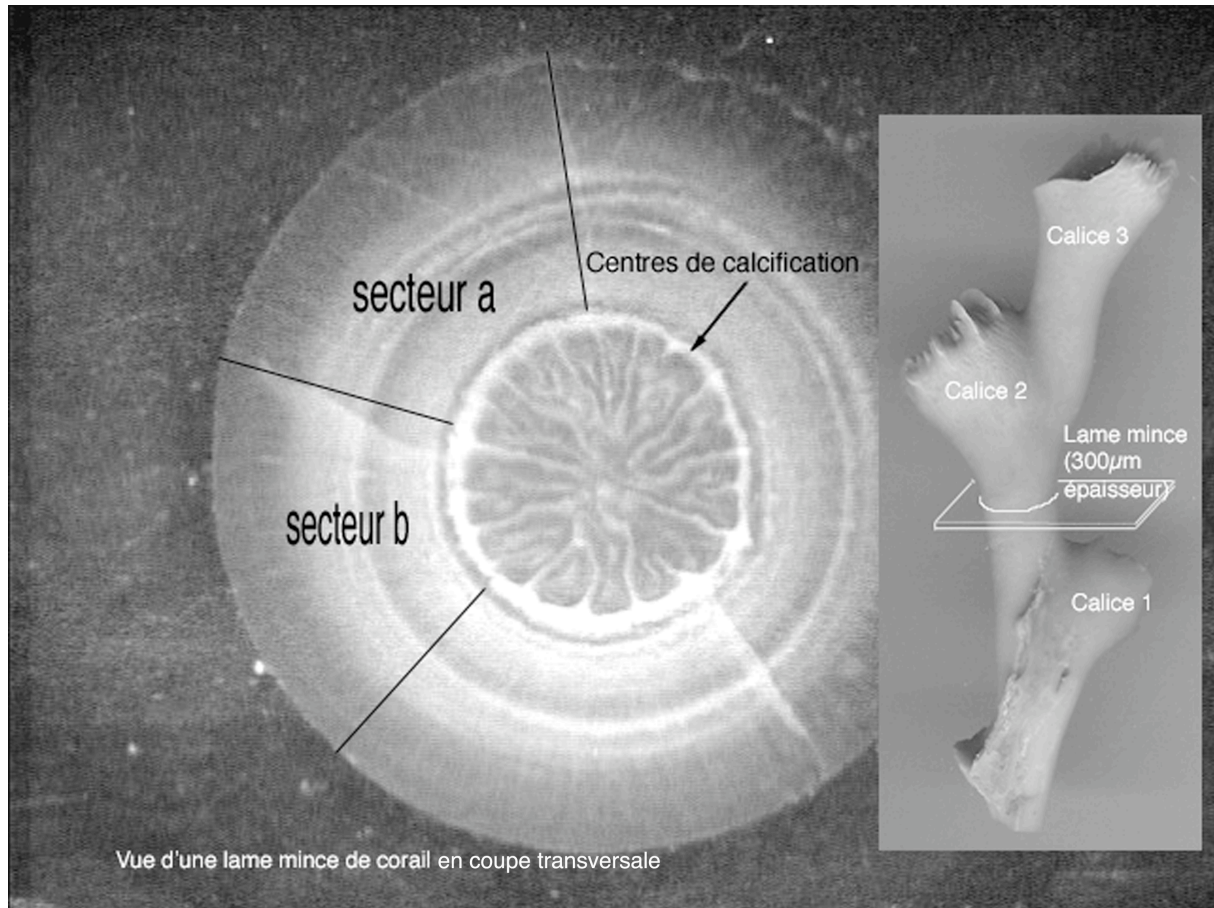


Figure 4 : Vue en lumière réfléchi d'une lame mince de 300 μ m d'épaisseur, effectuée à partir d'une coupe transversale dans un calice de *L. pertusa*. La couronne de centres de calcification reliant les septes entre elles apparaît en blanc. Deux secteurs ont été individualisés dans cette section de corail : le secteur a et le secteur b. Ces deux secteurs ont été échantillonnés pour faire des tests de reproductibilité.

Finalement, lors des micro-échantillonnages, seules les fibres aragonitiques ont été prélevées de l'extérieur vers l'intérieur jusqu'à la ligne principale des centre de calcification, sans prélever ces derniers pour éviter toute contamination isotopique. (figure 4).

Cependant, il est à noter que le micro-échantillonnage des coraux VH 97-315 et POS 292-525 n'a pas pu être réalisé complètement car les lames minces de corail passées au Micromill se sont brisées au cours des prélèvements. Seule une partie de l'épaisseur du calice a pu être récupérée.

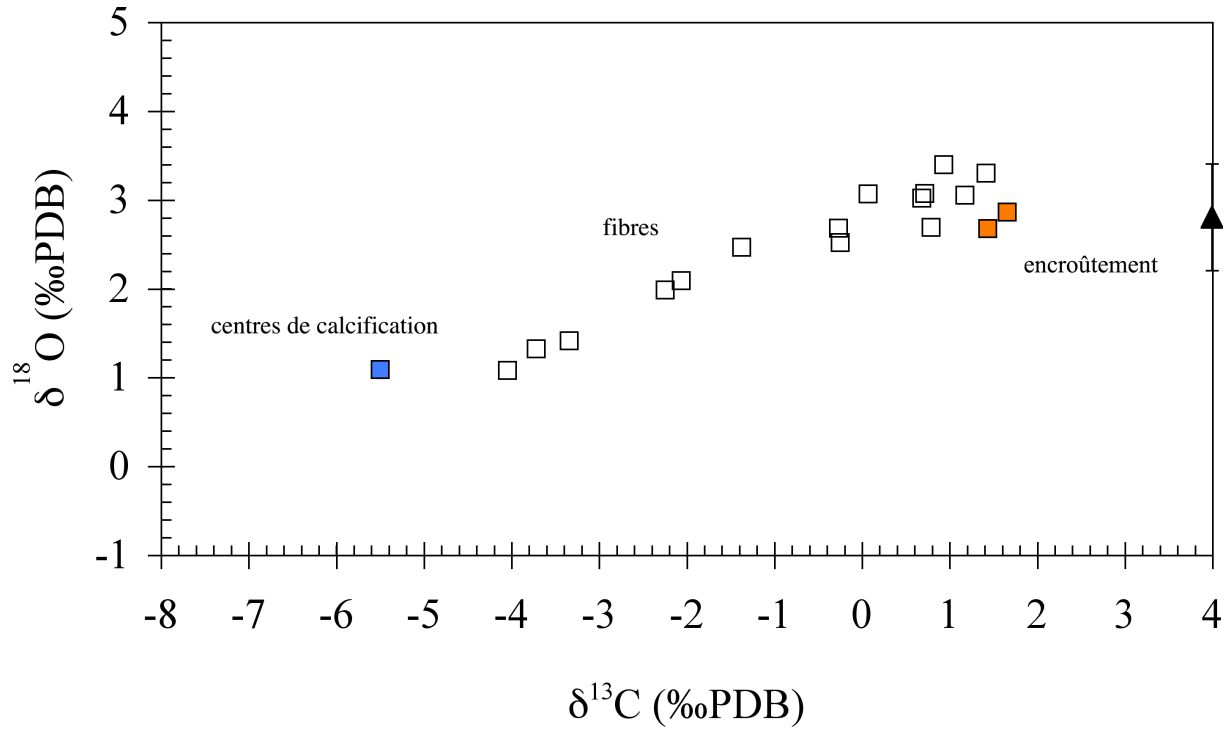


Figure 5 : Valeurs $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$ de la section effectuée dans le calice C3b du corail MD 01-2454G. Les centres de calcification se démarquent des autres points en ne suivant pas la même tendance linéaire que les fibres aragonitiques. Leurs valeurs sont les plus négatives en $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$. Deux points ont été prélevés dans la partie la plus extérieure du calice et correspondent à un encroûtement secondaire qui tend à se rapprocher des valeurs de l'équilibre isotopique (triangle noir).

3. Résultats isotopiques

Les résultats des mesures isotopiques sont présentés dans le tableau 2 (ci-dessous).

Corail	N	Pente $\pm 2\sigma$	Ordonnée À l'origine $\pm 2\sigma$	R^2	$\delta^{18}\text{O}_i$ (‰) PDB	T(°C) Smith	Echantillonnage
COR 2-111	13	0.38 ± 0.03	2.11 ± 0.03	0.95	2.49 ± 0.10	14.4 ± 0.4	macro
VH 95-163	11	0.45 ± 0.02	2.71 ± 0.17	0.97	3.23 ± 0.09	07.4 ± 0.4	macro
VH 97-315	6	0.41 ± 0.04	2.11 ± 0.10	0.91	2.43 ± 0.17	10.6 ± 0.7	macro
VH 97-315	11	0.41 ± 0.02	1.91 ± 0.02	0.99	2.24 ± 0.05	11.4 ± 0.2	micro
VH 97-315	11+6	0.37 ± 0.03	1.99 ± 0.05	0.93	2.20 ± 0.15	11.5 ± 0.6	macro/micro
POS 292-525	24	0.38 ± 0.02	2.35 ± 0.05	0.97	3.13 ± 0.11	07.4 ± 0.4	macro
POS 292-525	7	0.39 ± 0.03	2.32 ± 0.04	0.98	2.87 ± 0.09	08.5 ± 0.4	micro

Corail	N	Pente $\pm 2\sigma$	Ordonnée À l'origine $\pm 2\sigma$	R ²	$\delta^{18}\text{O}_i$ (‰) PDB	T(°C) Smith	Echantillonnage
POS 292-525	24+7	0.38 \pm 0.01	2.34 \pm 0.03	0.97	2.87 \pm 0.10	08.5 \pm 0.4	macro/micro
POS 292-526	24+11	0.44 \pm 0.02	2.40 \pm 0.05	0.96	3.02 \pm 0.13	07.9 \pm 0.5	macro/micro
POS 292-526	24	0.45 \pm 0.03	2.45 \pm 0.09	0.93	3.08 \pm 0.16	07.6 \pm 0.7	macro
POS 292-526	11	0.43 \pm 0.01	2.35 \pm 0.03	0.99	2.95 \pm 0.05	08.2 \pm 0.2	micro

Tableau 2 : Résultats récapitulatifs des mesures isotopiques réalisées sur les coraux prélevés vivants sur différents sites. N : nombre d'échantillons ; Pente et Ordonnée à l'origine correspondent aux paramètres des droites de régression définies par les couples de valeurs $\delta^{18}\text{O}/\delta^{13}\text{C}$ pour chaque corail, R² : coefficient de corrélation ; $\delta^{18}\text{O}_i$: valeur $\delta^{18}\text{O}$ donnée par la droite de régression linéaire pour un $\delta^{13}\text{C}$ égal au $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, T_{Smith} : température calculée avec la méthode de Smith et al. (2000) ; Echantillonnage : type échantillonnage pratiqué sur l'échantillon (macroscopique, microscopique ou combinaison des deux modes d'échantillonnages).

Un autre corail prélevé vivant au sommet de la carotte MD 01-2454G (figure I.2) (tableau 1), présentait l'avantage de comporter de nombreux calices de grande taille, ce qui a permis de pratiquer quatre échantillonnages microscopiques dans ses différents calices en plus d'un échantillonnage à l'échelle macroscopique. On a ainsi obtenu, à la fois les données isotopiques issues de l'ensemble des divers calices du morceau de corail considéré et ponctuellement des jeux de données individuels correspondant chacun spécifiquement à un calice. Les résultats isotopiques sont consignés dans le tableau 3 ci-dessous.

Calice	N	Pente ($\pm 2\sigma$)	Ordonnée à l'origine($\pm 2\sigma$)	R ²	$\delta^{18}\text{O}_i$ ($\pm 2\sigma$)	T°C _{Smith} ($\pm 2\sigma$)
macro	19	0.34 \pm 0.02	2.57 \pm 0.04	0.97	3.03 \pm 0.10	8.8 \pm 0.4
C1(a)	16	0.42 \pm 0.01	2.58 \pm 0.04	0.98	3.15 \pm 0.11	8.4 \pm 0.4
C1(b)	7	0.44 \pm 0.03	2.51 \pm 0.07	0.95	3.10 \pm 0.14	8.5 \pm 0.6
C2a	7	0.43 \pm 0.02	2.81 \pm 0.04	0.99	3.39 \pm 0.09	7.4 \pm 0.4
C3b	15	0.38 \pm 0.03	2.76 \pm 0.05	0.94	3.27 \pm 0.18	7.9 \pm 0.7
C5a	7	0.41 \pm 0.01	2.44 \pm 0.04	0.99	2.99 \pm 0.06	9.0 \pm 0.2
C7b(a)	7	0.39 \pm 0.02	3.14 \pm 0.04	0.99	3.67 \pm 0.09	6.3 \pm 0.4
C7b(b)	13	0.42 \pm 0.02	2.99 \pm 0.05	0.97	3.56 \pm 0.14	6.7 \pm 0.6

Calice	N	Pente ($\pm 2\sigma$)	Ordonnée à l'origine ($\pm 2\sigma$)	R ²	$\delta^{18}\text{O}_i (\pm 2\sigma)$	T°C _{Smith} ($\pm 2\sigma$)
C7b(c)	12	0.44 \pm 0.01	2.93 \pm 0.04	0.99	3.52 \pm 0.1	6.9 \pm 0.4
C7b(c)'	12	0.43 \pm 0.02	2.75 \pm 0.07	0.99	3.33 \pm 0.16	7.6 \pm 0.6

Tableau 3 : Résultats des mesures isotopiques pratiquées sur le corail prélevé vivant au sommet de la carotte MD 01-2454G (voir tableau 1). Les différents calices analysés sont labellisés (macro : données issues de l'échantillonnage macroscopique) ; N : nombre d'échantillons ; Pente et Ordonnée à l'origine correspondent aux paramètres des droites de régression définies par les couples de valeurs $\delta^{18}\text{O}/\delta^{13}\text{C}$ pour un jeu de données, R² : coefficient de corrélation ; $\delta^{18}\text{O}_i$: valeur $\delta^{18}\text{O}$ donnée par la droite de régression linéaire pour un $\delta^{13}\text{C}$ égal au $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, T°C Smith : température calculée avec la méthode de Smith et al. (2000).

Pour chaque corail et chaque type d'échantillonnage, les valeurs isotopiques montrent une forte variabilité : globalement, les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ varient de $-1,06\text{‰}$ à $3,71\text{‰}$ et les valeurs $\delta^{13}\text{C}$ varient de $-8,38\text{‰}$ à $1,70\text{‰}$ tous coraux confondus. Cette variabilité est en accord avec les résultats de la littérature⁴.

Pour les coraux MD 01-2454G, POS 292-526, POS 292-525 et VH 97-315 la variabilité en $\delta^{18}\text{O}$ est respectivement de 2,93‰, 2,26‰, 1,36‰ et 1,39‰ pour les micro-échantillons ; contre 2,01‰, 1,74‰, 2,28‰ et 1,63‰ pour les macro-échantillons. De même, la variabilité en $\delta^{13}\text{C}$ est respectivement de 7,21‰, 5,37‰, 3,36‰ et 2,99‰ pour les micro-échantillons contre 5,52‰, 3,71‰, 5,68‰ et 4,06‰ pour les macro-échantillons..

Les valeurs les plus élevées de $\delta^{13}\text{C}$ n'atteignent jamais les valeurs de l'équilibre isotopique avec l'eau de mer. Ceci est en bon accord avec les observations faites par ailleurs par différents auteurs et on retrouve un écart d'environ 2 à 3‰ par rapport à l'équilibre isotopique, sauf pour les coraux POS 292-526 et plus particulièrement VH95-163 qui présentent des écarts de l'ordre de 8‰. Ceci peut-être dû à la présence plus abondante de centres de calcification dans la poudre prélevée macroscopiquement, décalant ainsi les résultats isotopiques vers les valeurs les plus basses de $\delta^{18}\text{O}$ et de $\delta^{13}\text{C}$. Les valeurs

⁴ voir Synthèse Bibliographique B

maximales de $\delta^{18}\text{O}$, quant à elles atteignent souvent l'équilibre isotopique⁵ sauf dans les cas de POS 292-526 et VH97-315.

Dans tous les cas, les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$ sont corrélées selon une régression linéaire⁶ positive dont la pente varie de 0,34 à 0,45. Les écart-types sur la pente et sur l'ordonnée à l'origine des droites de régressions peuvent être calculés grâce à la méthode des moindres carrés. Ces erreurs sont reportées dans les tableaux de données.

Pour appliquer les méthodes statistiques relatives à la méthode des moindres carrés, nous devons nous assurer que les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ mesurées pour un $\delta^{13}\text{C}$ donné ont une distribution normale. Pour tester cette hypothèse la distribution des résidus (écart entre la mesure et la droite théorique) a été analysée sur un nombre de mesures suffisamment grand (>10 individus), par exemple l'ensemble des données collectées pour le calice C7b (44 couples de valeurs $\delta^{18}\text{O} / \delta^{13}\text{C}$).

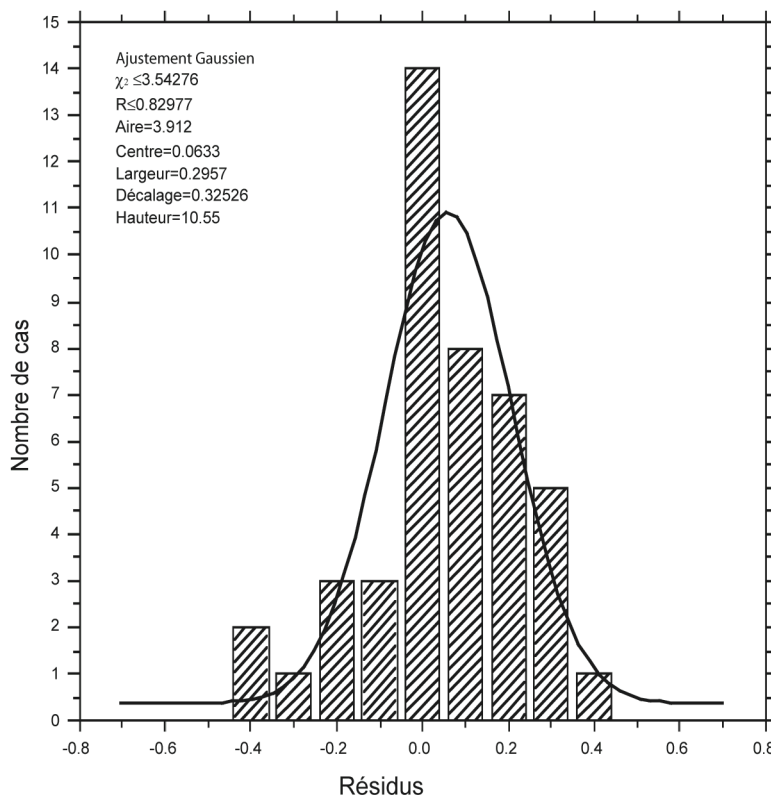


Figure 6 : Distribution gaussienne des résidus de l'ensemble des points d'analyse du calice C7b par rapport à la droite de régression estimée par la méthode des moindres carrés.

⁵ voir Synthèse Bibliographique B

⁶ voir fiche technique Analyse Statistique

Les résidus calculés pour ce calice se distribuent selon une gaussienne centrée en 0,06 soit environ 0 (figure 6); ils ont donc une distribution normale. Ceci justifie les calculs statistiques sur les données et l'utilisation de la méthode des moindres carrés.

Nous faisons l'hypothèse que ces observations sur un grand échantillon sont aussi valables pour des échantillons plus petits et inférieurs à 10 individus.

4. Applicabilité de la méthode de Smith et al. (2000)

Les paramètres des droites de régression existant entre le $\delta^{18}\text{O}$ et le $\delta^{13}\text{C}$ permettent de calculer une température pour chaque corail selon la méthode proposée par Smith et al. (2000). Les températures ainsi calculées sont présentées pour chaque corail suivant leur mode d'échantillonnage dans les tableaux 2 et 3.

Un intervalle de confiance pour la température peut être calculé à partir de l'erreur-type du $\delta^{18}\text{O}_i$. ($\delta^{18}\text{O}_i$ correspond à la projection du $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ sur la droite de régression $\delta^{18}\text{O}$ contre $\delta^{13}\text{C}$ obtenue pour le corail.) Ce calcul a été réalisé avec le logiciel 'Origin.'

Compte tenu de leurs barres d'erreur, chacune des températures calculées entre dans la gamme de variation des températures observées in-situ. Ceci est vrai aussi bien pour les échantillons issus de l'échantillonnage macroscopique que de l'échantillonnage microscopique.

Puisque toutes les températures calculées pour 6 coraux venant de différents endroits sont en bon accord avec les gammes de températures observées à chacun des sites, alors la méthode proposée par Smith et al. (2000) est fiable. Par ailleurs, cette méthode qui avait été établie à partir d'échantillons macroscopiques de corail, permet toutefois d'obtenir des températures réalistes avec un micro-échantillonnage.

Cependant, on remarque pour chaque corail que les deux modes d'échantillonnage conduisent à des estimations de température différente. C'est notamment visible pour le corail de la MD 01-2454G, dont les différents calices échantillonnés à l'échelle microscopique donnent des températures allant de 6,3 à 9,0°C avec une médiane de 7,6°C, alors que le macro-échantillonnage permet de calculer une température de 8,8°C. La gamme de variation de ces

températures reste cohérente avec la gamme de variation des températures mesurées in-situ. Contre toute attente, les résultats obtenus avec le macro-échantillonnage (qui regroupe le matériel carbonaté de plusieurs calices) ne représentent pas la moyenne des températures calculées avec un échantillonnage microscopique. Toutefois, la température calculée à partir du macro-échantillonnage reste assez proche de la température moyenne annuelle (8,5°C). Il apparaît alors intéressant d'évaluer l'impact de l'échelle d'échantillonnage sur la restitution du signal environnemental enregistré dans les coraux.

5. Importance de l'échelle d'analyse

a) Répartition isotopique et mécanisme de fractionnement

La répartition des valeurs isotopiques de l'oxygène a été mise en parallèle des éléments microstructuraux échantillonnés. Les résultats pour deux calices sont présentés sur la figure 7. Une photographie de chacune des lames échantillonnées met en évidence les centres de calcification en blanc et les fibres aragonitiques en gris, vus en lumière réfléchie⁷. Les barres associées à chaque valeur de $\delta^{18}\text{O}$ ont une largeur définie par la largeur du prélèvement nécessaire pour faire une mesure isotopique au spectromètre de masse.

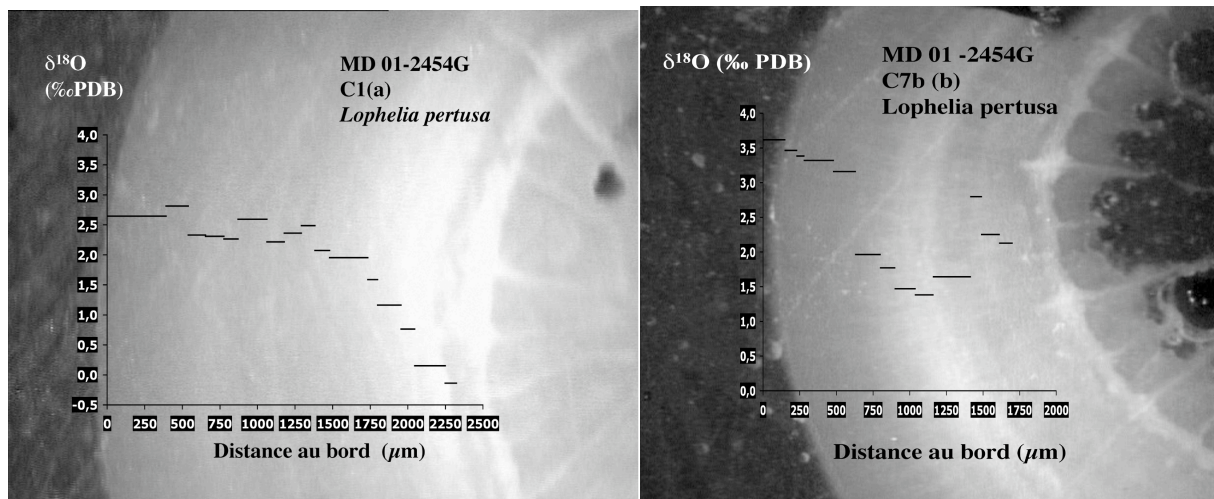


Figure 7: Valeurs $\delta^{18}\text{O}$ sur deux sections du corail MD 01-2454G dans les calices C1 secteur a et calice C7b secteur b (*Lophelia pertusa*). Chaque échantillon a été prélevé sélectivement à l'aide d'un Micromill®. Les résultats sont juxtaposés à la photographie de la lame mince utilisée pour l'échantillonnage.

N'ayant pas échantillonné la ligne principale des centres de calcification reliant les septes entre elles (figure 4) on ne retrouve pas de décalage des points par rapport à la droite de régression $\delta^{18}\text{O} / \delta^{13}\text{C}$ comme Adkins et al. 2003 et Rollion-Bard et al. 2003 ont pu le mettre en évidence. Cependant, la comparaison de la densité optique du corail avec les valeurs isotopiques confirme bien la corrélation existant entre les deux, notamment sur les calices C3b et C7b où une ligne plus claire fait le tour du calice au centre de la thèque et présente des valeurs isotopiques très faibles. La présence ou non de centres de calcification à cet endroit reste à vérifier.

Dans la plupart des cas, les mesures isotopiques montrent une tendance à la décroissance des valeurs $\delta^{18}\text{O}$ depuis l'extérieur du calice vers les centres de calcification. La récurrence de cette tendance pour des sections analysées à divers niveaux des calices laisse supposer un signal systématique et non environnemental.

Ces observations sont en bon accord avec le mécanisme de fractionnement cinétique proposé par Emiliani en 1978⁷. En effet, le modèle le plus simple pour la croissance des coraux consiste en un élargissement progressif du corail depuis les centres de calcification⁹. Ainsi, les parties les plus récentes du corail se situeraient vers l'extérieur du calice, et elles seraient donc associées aux valeurs isotopiques les plus élevées. Si, comme le suppose Emiliani (1978), au cours de sa vie le polype grandit de moins en moins vite, alors ces résultats illustrent bien le fractionnement cinétique isotopique des coraux.

D'après le mécanisme de fractionnement isotopique cinétique et les observations, les valeurs isotopiques se répartissent de façon décroissante de l'extérieur vers l'intérieur de la thèque (jusqu'aux centres de calcification), alors la gamme de variation maximale des valeurs isotopiques ne peut être observée qu'en pratiquant un échantillonnage complet sur toute l'épaisseur de la thèque. Par conséquent, ceci devrait être observable en comparant la variabilité des résultats isotopiques issus du macro-échantillonnage avec ceux issus du micro-échantillonnage.

⁷ pour plus de détails voir Synthèse Bibliographique A

⁸ voir Synthèse Bibliographique B

⁹ voir Synthèse Bibliographique A

b) Variabilité isotopique et température

Pour les coraux dont le (ou les) micro-échantillonnage(s) a (ont) été réalisé(s) entièrement depuis le bord extérieur du calice jusqu'aux centres de calcification, (respectivement POS 292-526 et MD 01-2454G), la variabilité isotopique observée par un micro-échantillonnage est environ 1,5 fois plus importante que celle observée pour un macro-échantillonnage (figures 8 et 9). De plus, la gamme de variation des $\delta^{18}\text{O}$ ou $\delta^{13}\text{C}$ issus des macro-échantillonnages est centrée sur celle observée avec un micro-échantillonnage.

Par contre, pour les coraux POS 292-525 et VH 97-315, qui n'ont pu être totalement échantillonnés, la variabilité isotopique des macro-échantillons est supérieure à celles des micro-échantillons. De plus les valeurs isotopiques issues de micro-échantillons sont en moyenne plus élevées que celles issues des macro-échantillons.

Ces observations corroborent celles faites au paragraphe (a) concernant la distribution des isotopes sur une lame mince de corail. En effet, pour les lames minces qui n'ont pas pu être échantillonnées complètement, le matériel carbonaté proche des centres de calcification n'a pas été prélevé. Or, d'après les observations de la répartition isotopique dans le calice, les rapports isotopiques décroissent depuis l'extérieur du calice jusqu'aux centres de calcifications. Ainsi, seule la partie « lourde » du signal isotopique a pu être mise en évidence par ces échantillonnages incomplets, comme nous le supposons plus haut. Ceci laisse à croire que si l'échantillonnage avait été complet, la variabilité isotopique observée aurait été plus importante pour les micro-échantillons que pour les macro-échantillons comme c'est le cas des coraux MD 01-2454G et POS 292-526.

Finalement, l'échantillonnage macroscopique ne permet pas d'isoler complètement toute la variabilité isotopique de la thèque, mais resserre les valeurs autour d'une valeur moyenne. En outre, la variabilité isotopique maximale ne peut être dégagée que si la thèque a été entièrement échantillonnée depuis l'extérieur du calice, jusqu'aux centres de calcifications.

Puisque la gamme de variation des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$ est plus importante avec un micro-échantillonnage qu'avec un macro-échantillonnage, alors la droite de régression $\delta^{18}\text{O}$ contre $\delta^{13}\text{C}$ devrait être mieux définie avec des points représentant au maximum la variabilité isotopique microscopique du corail.

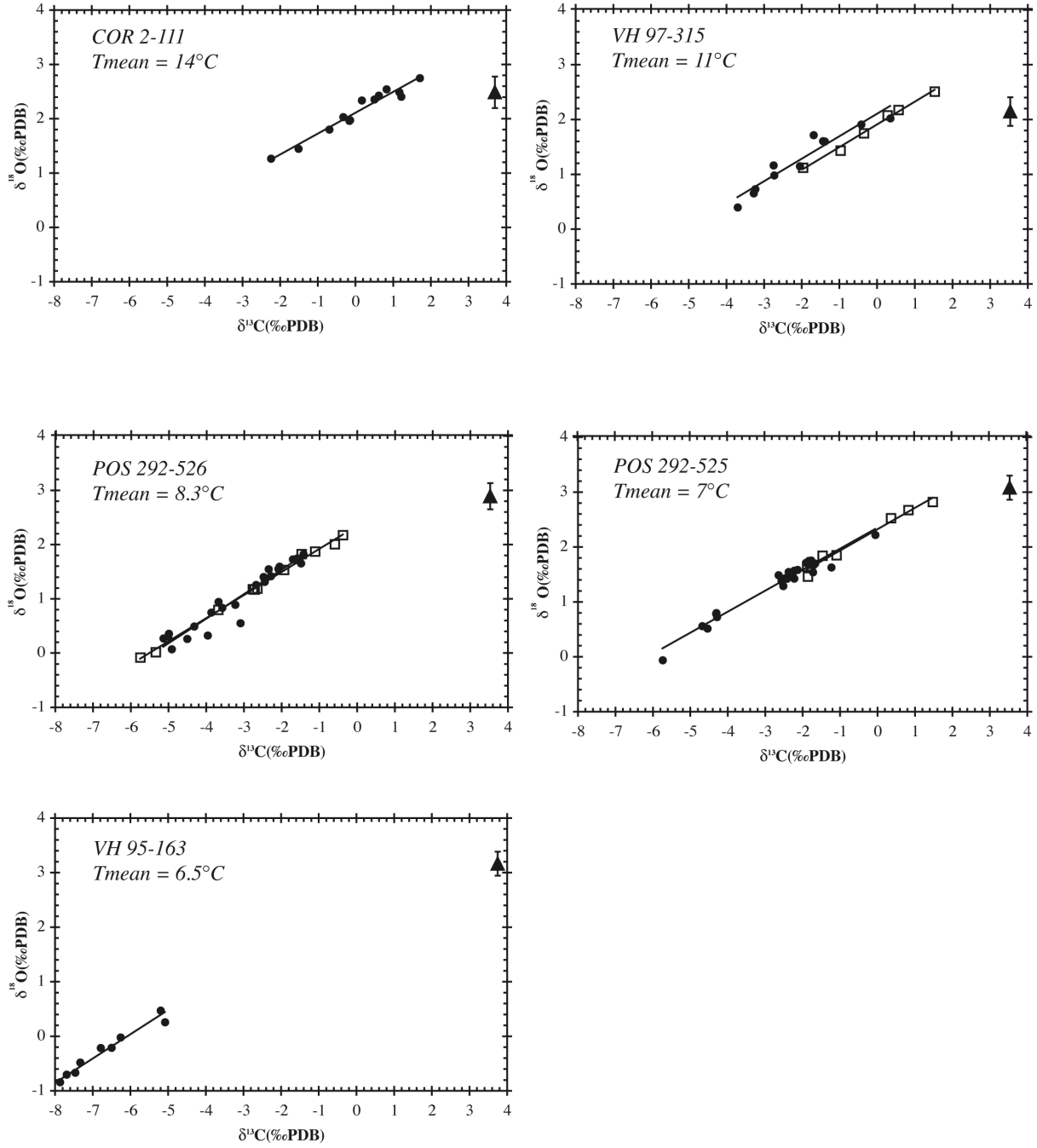


Figure 8: Diagramme $\delta^{18}\text{O}/\delta^{13}\text{C}$ pour les différents coraux prélevés vivants en Mer de Norvège, Atlantique Nord et Mer Méditerranée. Les échantillonnages macroscopiques sont représentés par des points noirs et les micro-échantillons sont représentés par des carrés vides. La température moyenne annuelle estimée à partir de la base de données LEVITUS 94 est donnée pour chaque corail.

En terme de température, nous avons vu que tous les résultats obtenus entraient dans la gamme des températures mesurées in-situ, cependant les multiples échantillons de la MD 01-2454G montrent que le macro-échantillonnage peut être facilement biaisé pour des sites où les variations de température saisonnières et annuelles sont importantes, comme c'est le cas dans le bassin de Rockall.

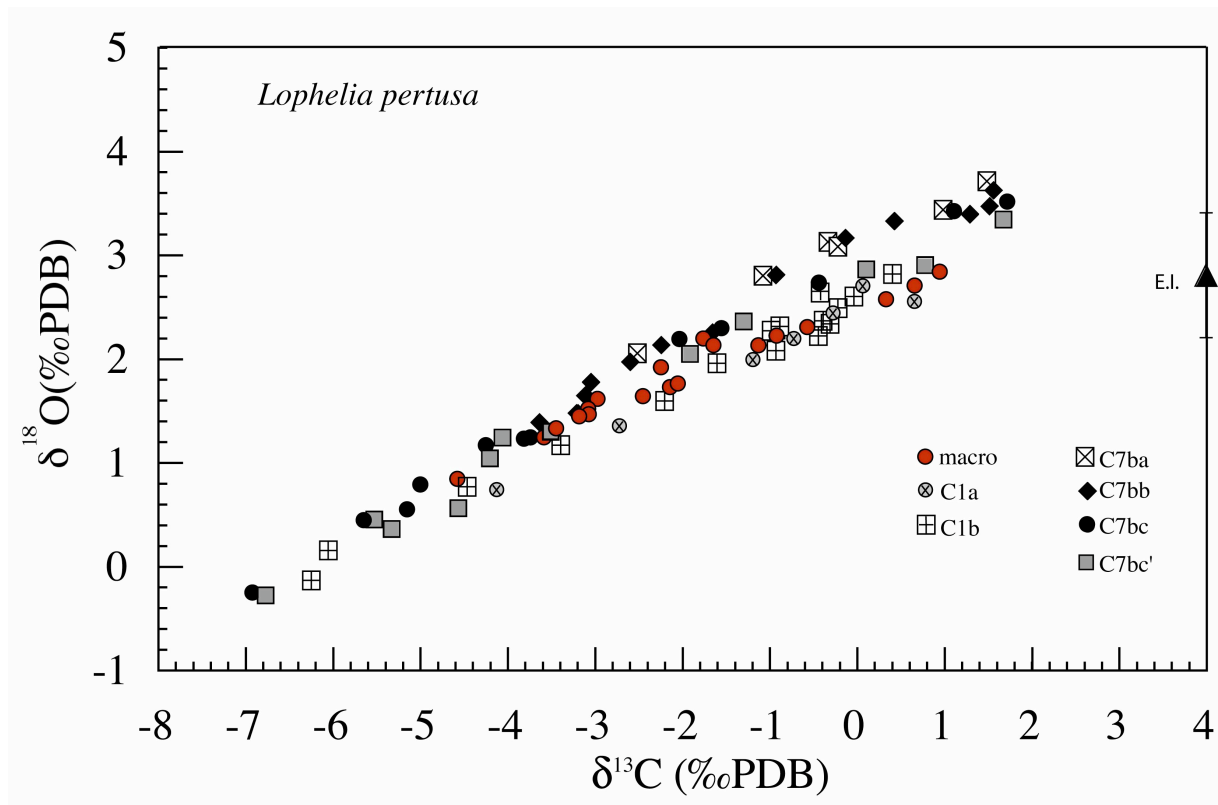


Figure 9 : Diagramme $\delta^{18}\text{O}/\delta^{13}\text{C}$ de l'ensemble des calices échantillonnés dans le corail MD 01-2454G. Les résultats de l'échantillonnage macroscopique sont représentés par les triangles rouges, les autres points correspondent aux différents secteurs des calices échantillonnés avec une résolution microscopique. L'équilibre isotopique est représenté par le triangle noir avec ses barres d'erreur associées.

c) Synthèse

La comparaison des deux modes d'échantillonnage montre que la gamme de variation des valeurs isotopiques observée dépend de la couverture de l'échantillonnage par rapport à l'épaisseur de la thèque et du nombre de prélèvements fait sur cette épaisseur. Ainsi, un micro-échantillonnage inachevé ne permettra pas d'observer la totalité de la variabilité

isotopique. Il est donc préférable d'échantillonner complètement les sections transversales faites dans les coraux.

On observe aussi ce facteur d'échelle en comparant les différentes méthodes de prélèvements utilisés dans la littérature : alors qu'à l'échelle macroscopique la variabilité isotopique en carbone est d'environ 3 à 4‰, avec un Micromill® on peut observer 6 à 8‰ de variation en $\delta^{13}\text{C}$, et avec une sonde ionique 9 à 10‰. Plus les prélèvements sont précis, mieux ils permettent de rendre compte de l'intégralité de la variabilité isotopique. Cependant, la précision d'échantillonnage reste tributaire de la quantité de matériel nécessaire pour faire une mesure isotopique.

A l'échelle macroscopique, cette variabilité est resserrée autour des valeurs isotopiques moyennes. De plus, si les échantillons proviennent de différents calices, alors les résultats isotopiques obtenus risquent d'être biaisés par des changements décennaux ou annuels importants des paramètres environnementaux (température, salinité...) car le signal macroscopique ne correspond pas à une moyenne de ce qui est enregistré à l'échelle microscopique.

Par ailleurs, plus la variabilité est importante, mieux la droite de régression $\delta^{18}\text{O}$ contre $\delta^{13}\text{C}$ est définie et plus elle a de chance de contenir le point ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, $\delta^{18}\text{O}$ équilibre). Ceci permettrait alors d'avoir une estimation plus précise de la température. Par conséquent, on préférera un micro-échantillonnage à un macro-échantillonnage pour obtenir la gamme de variation isotopique la plus grande et ainsi définir au mieux la droite permettant de calculer la température.

La méthode de Smith et al. (2000) permet donc de calculer des températures réalistes dont la précision est améliorée par la pratique des micro-échantillonnages. Cependant, il reste à déterminer les limites de cette méthode.

6. Reproductibilité de la méthode

a) Stratégie d'échantillonnage

Une lame mince correspond à l'intégration dans le temps de 8 mois à quelques années d'enregistrement isotopique. En supposant que les lames aient été faites perpendiculairement

à l'axe de croissance et qu'elles soient d'épaisseur égale en tout point, alors chaque secteur d'une même section devrait intégrer la même période de temps. C'est pourquoi deux calices, C1 et C7b de MD 01-2454G, ont été analysés selon un à trois secteurs (figure 4). Ces comparaisons sur plusieurs secteurs permettent alors de tester la reproductibilité de la méthode de calcul des températures proposée par Smith et al. (2000) pour les micro-échantillons.

En outre, le secteur C7b(c) a permis d'obtenir suffisamment de matériel pour dupliquer les mesures (C7b(c)'). Ceci a permis de tester l'homogénéité du matériel carbonaté recueilli lors des micro-échantillonnages.

b) Comparaison des différents secteurs d'échantillonnage et conséquences sur la précision de la détermination des températures

Les deux secteurs du calice C1 donnent des droites de régression $\delta^{18}\text{O}$ contre $\delta^{13}\text{C}$ identiques, avec une pente de $0,42 \pm 0,01$ pour le secteur a et $0,44 \pm 0,03$ pour le secteur b, et une ordonnée à l'origine de $2,58\text{‰} \pm 0,04$ (secteur a) et $2,51\text{‰} \pm 0,07$ (secteur b) (tableau 3). (figure 10). Par conséquent, les $\delta^{18}\text{O}_i$ (projection du $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ sur la droite de régression $\delta^{18}\text{O}$ contre $\delta^{13}\text{C}$) calculés à partir de ces échantillons sont identiques à 95% (approximation de Welch du t-test (Sokal et Rohlf 1995, Spiegel 1975) et donnent des températures similaires, égales à la température moyenne annuelle estimée sur le site : $8,5^\circ\text{C}$.

Pour la section C7b, l'ensemble des points pourraient s'aligner sur une droite de régression commune, de pente 0,45 et d'ordonnée à l'origine égale à 2,97 (figure 11).

Cependant, les trois secteurs analysés donnent aussi des droites de paramètres différents : Les pentes varient de $0,39 \pm 0,02$ à $0,44 \pm 0,01$ et les ordonnées à l'origine de $2,99 \pm 0,05$ à $3,14 \pm 0,04$ (tableau 3). Seuls les secteurs C7b (b) et (c) donnent des $\delta^{18}\text{O}_i$ identiques à 95% (approximation de Welch du t-test). Les autres secteurs sont significativement différents de leurs homologues (tableau 3) et cela se traduit par des différences de température allant jusqu'à $1,3^\circ\text{C}$. Compte tenu des erreurs de calcul sur la température à partir des $\delta^{18}\text{O}_i$, les secteurs (a) et (c') donnent des températures distinctes l'une de l'autre. Ceci pourrait s'expliquer soit par un biais de la coupe qui n'était peut-être pas exactement perpendiculaire à l'axe de croissance, soit par une différence d'épaisseur de la lame. Ceci est d'ailleurs fort

probable car on peut remarquer une différence de 500µm environ entre la largeur des secteurs (a), (b) par rapport à la largeur du secteur (c) (voir annexes).

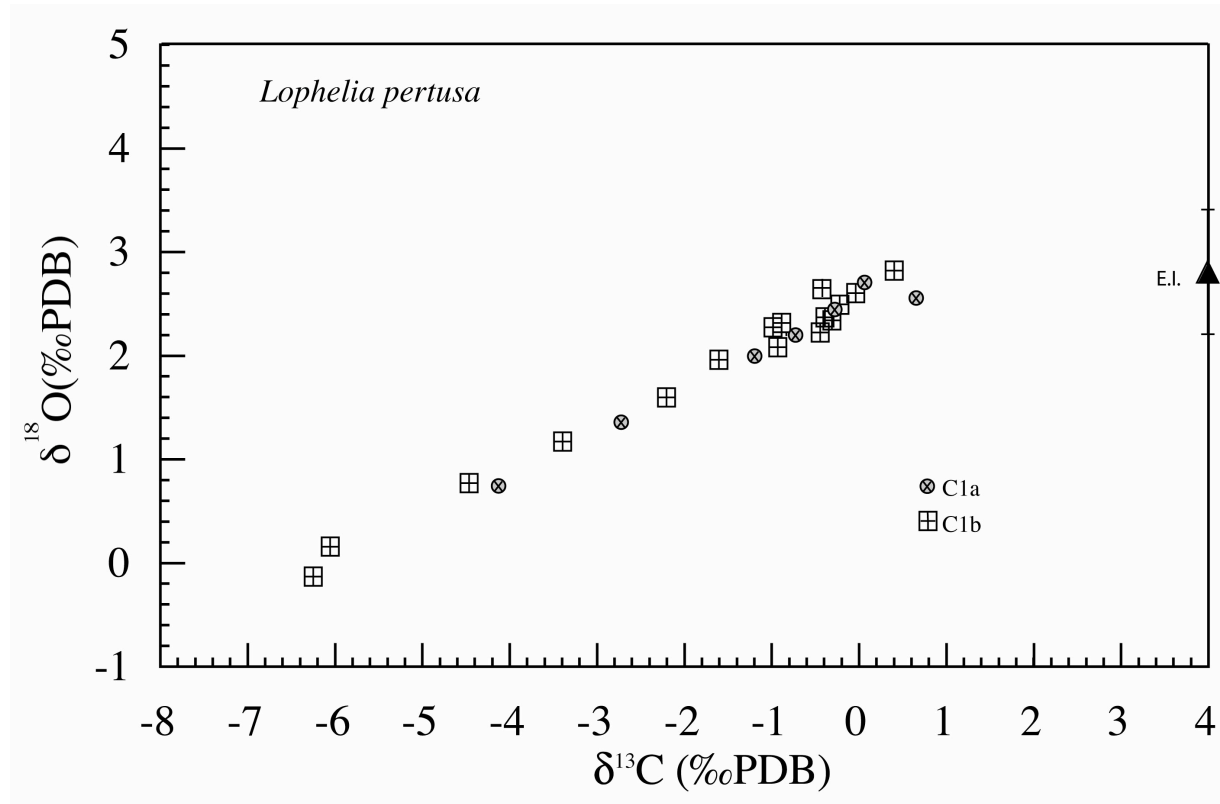


Figure 10: Diagramme $\delta^{18}\text{O}/\delta^{13}\text{C}$ des deux secteurs échantillonnés dans le calice C1 (C1a et C1b). L'équilibre isotopique est représenté par le triangle noir avec ses barres d'erreur associées.

D'autre part, on remarque que pour les répliques du secteur C7b (c) et (c'), les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ peuvent être différentes de 0,52‰ et les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$, de 0,55‰ deux à deux, ce qui représente plus de 3 fois la précision analytique (figure 12). Ces différences mettent en évidence l'inhomogénéité isotopique dans environ 200µg d'aragonite corallienne. Si les deux jeux de données concernant le secteur C7b (c) sont supposés être égaux, alors la comparaison des données suggère un intervalle de confiance moyen de $\pm 0,14\text{‰}$ pour $\delta^{18}\text{O}$ et $\pm 0,23\text{‰}$ pour $\delta^{13}\text{C}$. En appliquant ce nouvel intervalle de confiance, toutes les données isotopiques de la section C7b sont en bon accord et s'alignent sur la même droite de régression (figure 13).

L'analyse des résidus associés à la régression linéaire pour l'ensemble des données du calice C7b montre que l'application de ce nouvel intervalle de confiance permet de rassembler les points d'analyse dans une bande comprenant cet intervalle de confiance et centré autour de zéro. Compte tenu de ce nouvel intervalle de confiance, seuls trois points ne sont pas compris

dans cette bande (c'est à dire 7% des mesures) contre une quinzaine avec des erreurs de $\pm 0,07\text{‰}$ (figure 14).

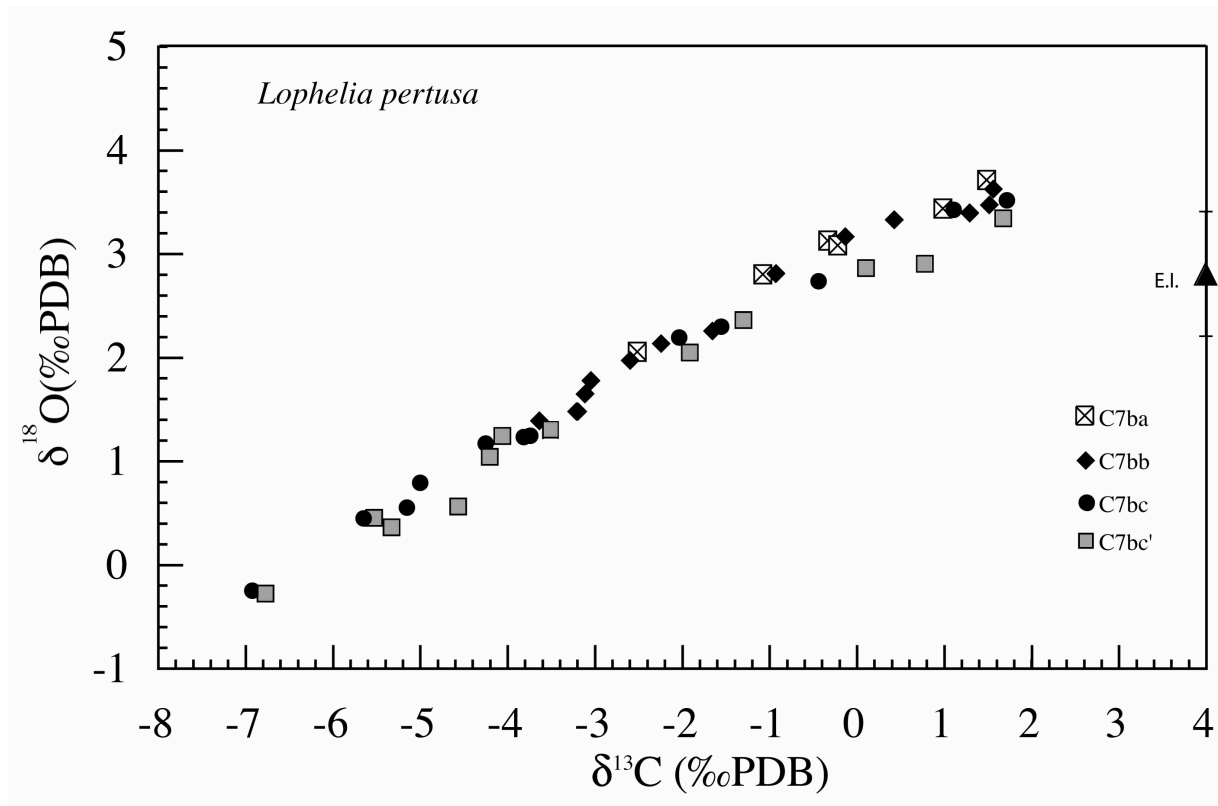


Figure 11 : Diagramme $\delta^{18}\text{O}/\delta^{13}\text{C}$ des 3 secteurs échantillonnés dans le calice C7b (a, b et c) dans le corail MD 01-2454G. Le secteur c a été analysé deux fois, donnant les jeux de données C7b (c) et C7b (c'). L'équilibre isotopique est représenté par le triangle noir avec ses barres d'erreur associées.

L'influence de l'augmentation de l'intervalle de confiance des données par rapport aux erreurs de mesure a été testée avec un nouveau calcul des paramètres des droites de régression prenant en compte cette fois-ci les erreurs analytiques. La comparaison des résultats montre que l'augmentation de l'intervalle de confiance des mesures n'est pas suffisamment importante pour se répercuter de façon significative sur la détermination du $\delta^{18}\text{O}_i$ (elle n'affecte pas la deuxième décimale des valeurs en ‰) en raison de la bonne répartition des points de mesure par rapport à la droite des moindres carrés.

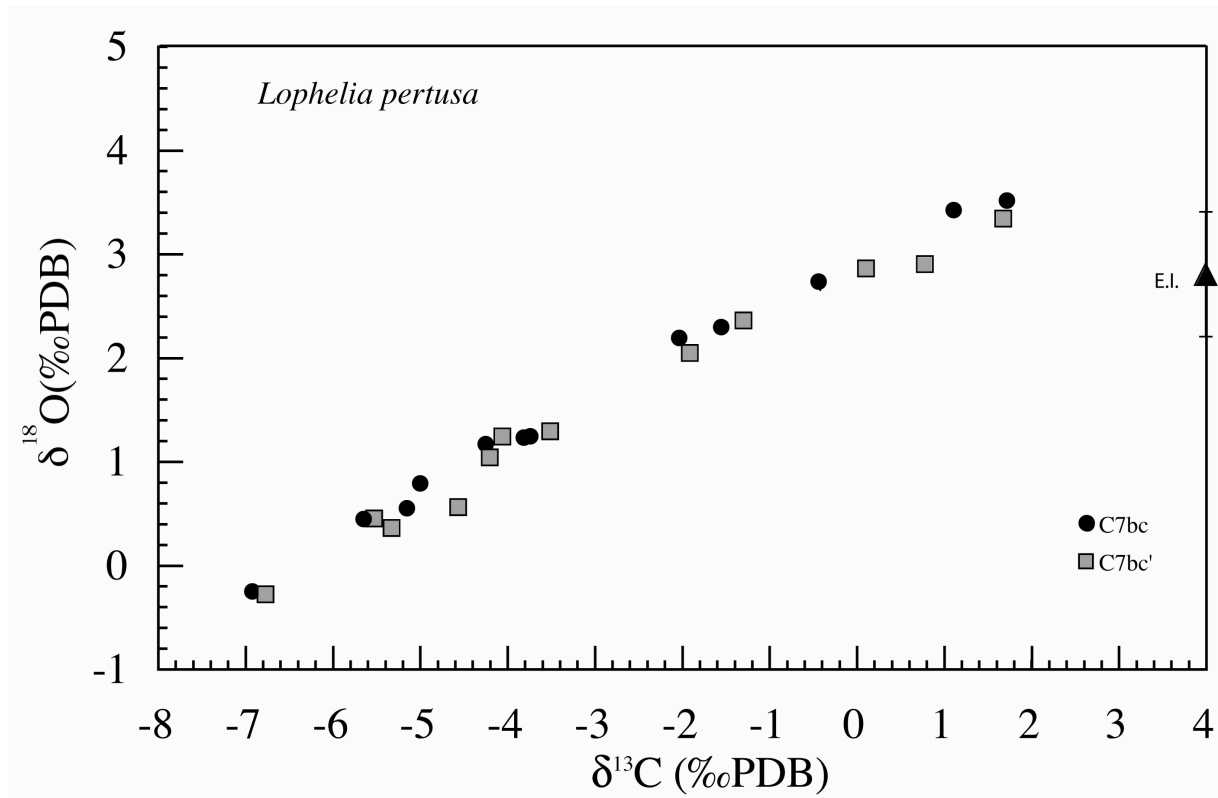


Figure 12 : Diagramme $\delta^{18}\text{O}/\delta^{13}\text{C}$ des duplicats du secteur C7b (c et c') dans le corail MD 01-2454G. L'équilibre isotopique est représenté par le triangle noir avec ses barres d'erreur associées.

c) Synthèse

L'aragonite corallienne présente une forte inhomogénéité isotopique. Sur un aliquote d'environ 200 μg de carbonate, les erreurs analytiques ne suffisent pas pour expliquer la variabilité observée, et si on considère cette quantité de matériel nécessaire à une mesure alors un intervalle de confiance de $\pm 0,14\text{‰}$ en $\delta^{18}\text{O}$ et $\pm 0,23\text{‰}$ en $\delta^{13}\text{C}$ s'applique.

En outre, dans le cas de coraux se développant dans des eaux dont la température varie beaucoup sur de courtes échelles de temps (variations annuelles ou saisonnière) la géométrie de la découpe de la lame servant aux prélèvement peut biaiser les résultats obtenus. Dans ce cas, il serait préférable de pouvoir dater précisément les parties échantillonnées.

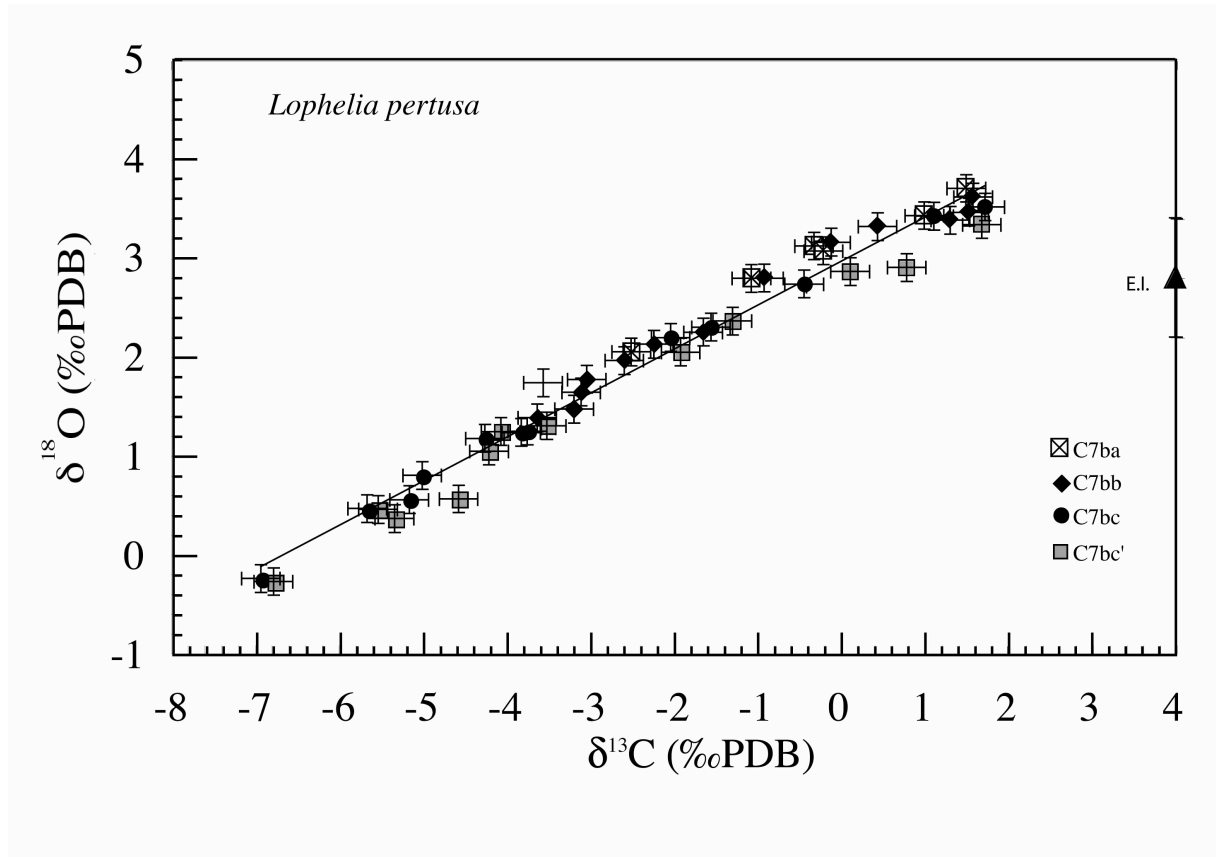


Figure 13 : Diagramme $\delta^{18}\text{O}/\delta^{13}\text{C}$ de l'ensemble des secteurs échantillonnés à l'échelle microscopique dans le calice C7b du corail MD 01-2454G. Les barres d'erreur des points correspondent à la reproductibilité externe des mesures, estimée à partir des analyses des duplicats du secteur C7b (c et c'). L'équilibre isotopique est représenté par le triangle noir avec ses barres d'erreur associées.

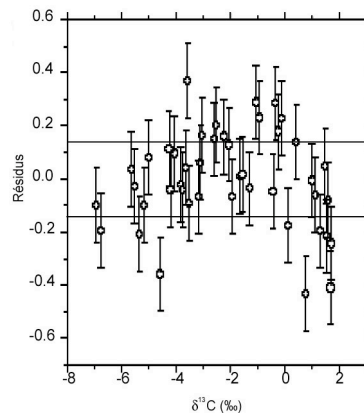


Figure 14 : Distribution des résidus des points par rapport à la droite de régression des moindres carrés en fonction du $\delta^{13}\text{C}$. A l'exception de trois points marginaux, tous les résidus calculés entrent dans la barre d'erreur correspondant à la reproductibilité externe des mesures estimée à partir des analyses des duplicats du secteur C7b (c et c').

7. Commentaire sur l'équation empirique des paléo-températures dérivée des données isotopiques des coraux profonds

a) Fractionnement isotopique de l'aragonite précipitée à l'équilibre isotopique avec l'eau de mer.

L'équation empirique proposée par Smith et al. (2000) se présente sous la même forme que la plupart des équations de paléotempératures :

$$\delta^{18}O_{\text{corail}(\text{‰PDB})} = -0,25T(^{\circ}\text{C}) + 4,97 + \delta^{18}O_{\text{eau}(\text{‰PDB})}$$

D'après la méthode proposée par Smith et al. (2000) cette relation linéaire correspond à l'équation d'une aragonite biogénique à l'équilibre isotopique avec l'eau de mer. On peut donc la comparer aux autres équations établies pour l'équilibre isotopique de l'aragonite. Parmi celles-ci l'équation empirique de Böhm et al. (2000) présente l'avantage de compiler plusieurs jeux de données extraites à partir de divers matériaux biogéniques (éponges, bivalves et foraminifères) (Grossman et Ku, 1986 et Rahimpour-Bonab et al., 1997). Cette équation, d'équilibre isotopique, peut être mise sous la même forme que celle de Smith et al. (2000), en convertissant la valeur $\delta^{18}O$ de l'eau en ‰ SMOW sur l'échelle PDB (Coplen et al. 1983) :

$$\delta^{18}O_{\text{aragonite}(\text{‰PDB})} = -0,22T(^{\circ}\text{C}) + 4,79 + \delta^{18}O_{\text{eau}(\text{‰PDB})}$$

La similitude de ces deux équations empiriques est alors notoire.

La différence entre les deux relations peut alors s'exprimer ainsi :

$$\Delta\delta^{18}O_{\text{aragonite}} = -0,03T(^{\circ}\text{C}) + 0,18$$

Le squelette des coraux étant aussi une aragonite biogénique, les données isotopiques $\delta^{18}O_i$ déduites de droites de régression $\delta^{18}O / \delta^{13}C$ peuvent aussi s'ajouter aux autres jeux de données pour contraindre encore mieux la relation entre le $\delta^{18}O$ de l'aragonite précipitée à l'équilibre isotopique avec l'eau de mer, avec la température et le $\delta^{18}O$ de l'eau.

Quand on ajoute les données de Smith et al. (2000) à l'ensemble des données utilisées par Böhm et al. (2000), on obtient la relation suivante :

$$\delta^{18}O_{\text{aragonite}(\text{‰PDB})} = -0,25T(^{\circ}\text{C}) + 4,78 + \delta^{18}O_{\text{eau}(\text{‰PDB})} \text{ (figure I.15)}$$

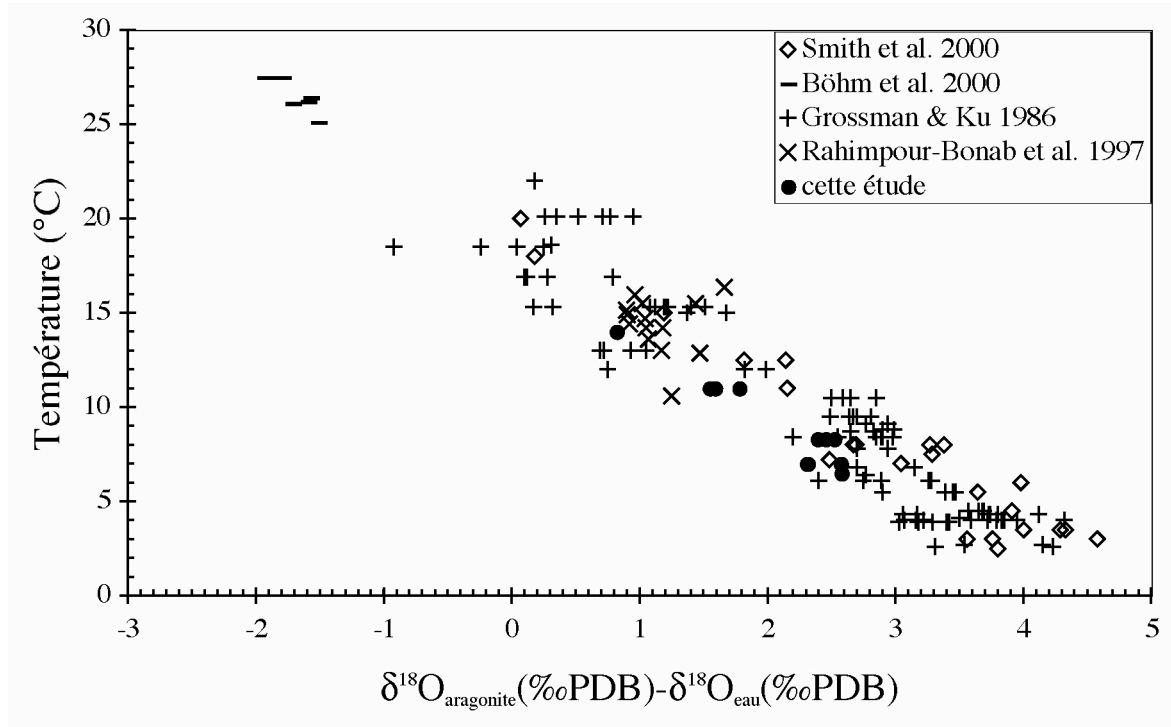


Figure 15: Diagramme Température (°C) par rapport à la différence $\delta^{18}\text{O}$ de l'aragonite – $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de précipitation (‰PDB) pour les coraux profonds analysés par Smith et al. (2000,) Böhm et al. (2000), Grossman et Ku, (1986), Rahimpour-Bonab et al. (1997) et cette étude.

De même, les résultats isotopiques trouvés lors de notre étude pour les coraux prélevés vivants, s'inscrivent eux aussi selon la même régression (figure 15) en n'en modifiant que très légèrement l'équation :

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{aragonite}(\text{‰PDB})} = -0,25T(^{\circ}\text{C}) + 4,75 + \delta^{18}\text{O}_{\text{eau}(\text{‰PDB})}$$

On a ainsi une nouvelle équation représentant l'équilibre isotopique entre une aragonite biogénique et son milieu de croissance.

8. Bilan

L'analyse de la composition isotopique de plusieurs calices de *Lophelia* montre une forte variabilité des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$ (3 à 4‰). Or, le taux de croissance des *Lophelia* étant

compris entre 7 et 15mm/an¹⁰, une lame mince de 1cm de largeur correspond à une intégration dans le temps sur 8 mois à 1,5 ans. Sur cette échelle de temps la variabilité isotopique est beaucoup trop importante pour pouvoir être interprétée en terme de température car l'amplitude du signal $\delta^{18}\text{O}$ correspondrait, pour chaque corail, à des changements de température de l'ordre de 15 à 20°C. Ceci met donc en évidence un mécanisme de fractionnement propre au coraux et montre l'intérêt de travailler sur la droite de régression obtenue à partir de plusieurs couples $\delta^{18}\text{O}/\delta^{13}\text{C}$, comme le proposent Smith et al. (2000).

La calibration en température de Smith et al. (2000) pour les coraux profonds a été testée sur plusieurs *Lophelia pertusa* provenant d'endroits différents et ayant grandi dans une gamme de température moyenne annuelle allant de 6,5 à 14°C. Que ce soit à partir d'un échantillonnage macroscopique ou d'un échantillonnage microscopique, les températures obtenues sont réalistes et restent dans la gamme des températures observées sur chaque site. C'est donc cette méthode de calcul des températures que j'ai choisi d'appliquer par la suite.

La comparaison des deux modes d'échantillonnage a montré que plus l'échelle d'échantillonnage était précise plus la variabilité isotopique observée était grande, ce qui permettait de mieux définir les paramètres de la droite de régression linéaire $\delta^{18}\text{O}/\delta^{13}\text{C}$, nécessaire au calcul des températures. La répartition des isotopes dans le corail souligne aussi l'importance de la couverture de l'échantillonnage sur toute l'épaisseur d'un calice pour avoir la gamme de variabilité isotopique la plus complète pour la section.

De plus, dans le cas de coraux ayant grandi dans des eaux dont les variations de température annuelles ou saisonnières étaient importantes, les analyses macroscopiques ne correspondent pas à une moyenne des enregistrements microscopiques et peuvent donc conduire à une mauvaise interprétation des résultats. C'est pourquoi, j'ai choisi de n'utiliser que des micro-échantillons pour la suite de cette étude.

L'échantillonnage de plusieurs secteurs d'une même section de corail a mis en évidence l'inhomogénéité de l'aragonite corallienne, au sein d'environ 200µg de matériel. Cette inhomogénéité dans un aliquote dimensionné pour réaliser une à deux mesures implique une erreur de $\pm 0,14\%$ sur les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ et $\pm 0,23\%$ sur les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$.

¹⁰ voir Synthèse bibliographique A.

Puisque les erreurs de calcul sur la température sont bien moins importantes que la gamme des températures enregistrée sur le site de MD 01-2454G au cours des vingt dernières années, et que les températures calculées à partir des coraux représentent toute cette variabilité, alors cela signifie que les coraux n'ont pas de température préférentielle pour se développer, mais croissent régulièrement.

Finalement, la méthode de calcul des températures proposée par Smith et al. (2000) permet d'obtenir des températures réalistes. Le micro-échantillonnage offre un signal plus précis à la fois en température et dans le temps que le macro-échantillonnage.

Cette méthode peut donc être appliquée pour des reconstructions paléo-océanographiques. Cependant, puisque l'équation des températures est dépendante à la fois du $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ et du $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau, alors il faut se placer dans des conditions où ces paramètres sont connus.

**Rappel de la méthode de calcul de températures à partir des coraux profonds
(Smith et al. 2000)**

$$\delta^{18}\text{O}_i = \delta^{18}\text{O}_w - 0.25T(^{\circ}\text{C}) + 4.97 \quad \text{Smith et al. (2000)}$$

Le $\delta^{18}\text{O}_i$ correspond au $\delta^{18}\text{O}$ de l'aragonite corallienne précipitée à l'équilibre isotopique avec l'eau de mer. Il est obtenu selon la relation :

$$\delta^{18}\text{O}_i = a\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} + b$$

$\delta^{18}\text{O}_i$ = $\delta^{18}\text{O}$ de l'aragonite précipitée à l'équilibre isotopique avec l'eau de mer,

a = pente de la droite de régression $\delta^{18}\text{O}$ contre $\delta^{13}\text{C}$ du corail,

b = ordonnée à l'origine de la droite de régression $\delta^{18}\text{O}$ contre $\delta^{13}\text{C}$ du corail

$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ = $\delta^{13}\text{C}$ du carbone inorganique dissous dans l'eau de mer.

Article :

Paleotemperature from deep-sea corals : scale effects

Audrey Lutringer, Dominique Blamart, Norbert Frank, Laurent Labeyrie

In Cold-Water Corals and Ecosystems, (2005), Freiwald, A., Roberts, J.M (eds), Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, pp. 1081-1096

Paleotemperatures from deep-sea corals: scale effects

Audrey Lutringer, Dominique Blamart, Norbert Frank, Laurent Labeyrie

Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE) Unité mixte de Recherche CEA-CNRS, Bât. 12, Avenue de la Terrasse, F-91198 Gif-sur-Yvette Cedex, France
(Audrey.Lutringer@lsce.cnrs-gif.fr)

Abstract. Like other biogenic carbonate that can be dated, aragonite skeleton of deep-sea corals is a potential archive of oceanographic changes over time. Stable isotope analysis is commonly used in paleoceanographic reconstruction of past seawater temperatures, however, offset from isotopic equilibrium as well as recent observations about isotope distribution with the micro-structure of deep-water corals implies non direct paleoclimate reconstructions. Here we test the influence of the sampling scale on oceanographic interpretations.

The stable isotope composition for different modern calyxes of *Lophelia pertusa* has been analyzed at different scales using either a macro or a micro-sampling technique. The comparison of the obtained results from the two sampling techniques shows that the isotopic variability observed with the micro-sampling is twice the one with macro-sampling. Moreover the macro-sampling is not an average of what happens at a more precise scale.

Nevertheless a realistic seawater temperature estimate can be retrieved using the equation of Smith et al. (2000) for both the macro and the micro-sampled corals. However, a test of the reproducibility on a single calyx reveals important isotopic inhomogenities at a very fine scale ($\sim\mu\text{m}$), yielding an external reproducibility of the seawater temperature estimates of about $\pm 0.7^\circ\text{C}$ for micro sampled corals.

Keywords. Stable isotopes, deep-sea corals, *Lophelia pertusa*, past seawater temperature, skeletal structure

Introduction

Deep-water corals are potential archives recording intermediate to sub-surface water temperatures and salinity. As they grow rapidly, with growth rates in the order of several mm to centimetres per year (Moore and Krishnaswami 1972; Moore et al. 1973; Druffel et al. 1990), a branch of a coral of 2 to 20 cm size can represent a few years to several decades. Moreover, coral aragonite can be precisely dated by $^{230}\text{Th}/\text{U}$ and/or ^{14}C dating (Adkins and Boyle 1997; Smith et al. 1997; Adkins et al.

Freiwald A, Roberts JM (eds), 2005, *Cold-water Corals and Ecosystems*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, pp 1081-1096

1998; Mangini et al. 1998; Cheng et al. 2000; Frank et al. 2004; Schröder-Ritzrau et al. 2005).

The oxygen isotopic composition of biogenic carbonates is commonly used to determine paleo-seawater temperatures (McCrea 1950; Urey et al. 1951; Epstein et al. 1953; Shackleton 1974; Aharon 1991; Böhm et al. 2000). Therefore aragonite skeletons of deep-water corals are potential archives recording intermediate to sub-surface water temperatures and salinity. However, this aragonite skeleton is not precipitated in isotopic equilibrium with ambient seawater and consequently the stable oxygen isotope values (expressed in $\delta^{18}\text{O}$) are not directly linked to seawater $\delta^{18}\text{O}$ and temperature (Weber and Woodhead 1970; Mikkelsen et al. 1982; Freiwald et al. 1997; Mortensen and Rapp 1998; Spiro et al. 2000). Large variations in $\delta^{18}\text{O}$ ($\sim 5\text{‰}$) and $\delta^{13}\text{C}$ ($\sim 10\text{‰}$) are observed in coralline aragonite (Weber 1973; Mikkelsen et al. 1982; Swart 1983; Wefer and Berger 1991). Moreover, deep-water corals show a linear relationship between $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ values (Weber and Woodhead 1970; Mikkelsen et al. 1982; Swart 1983; Swart et al. 1996; Leder et al. 1996), which has been interpreted in terms of kinetic isotope fractionation (Emiliani et al. 1978; McConnaughey 1989a, b, 2003). However, the linear correlation of C and O isotopes is expected to depend on the metabolism of the coral species as well on environmental controls such as temperature (Furla et al. 2000; Heikoop et al. 2000; Spiro et al. 2000).

Smith et al. (2000) have attempted to establish a first empirical temperature calibration for deep-water corals despite the constraints of the origin of isotopic fractionation. On 18 different modern deep-water coral species from various depth and locations, reflecting a ambient seawater temperature range of 1° to 28°C , the stable oxygen and carbon isotopic composition was determined on macro coral aliquots. All samples yielded a strong linear correlation between the oxygen and carbon isotopic composition. From such a $\delta^{13}\text{C}$ vs. $\delta^{18}\text{O}$ regression line for an individual coral, the $\delta^{18}\text{O}$ value corresponding with $\delta^{13}\text{C}$ aragonite equal to $\delta^{13}\text{C}$ seawater DIC, corrected by $\delta^{18}\text{O}$ seawater seems to be a function of temperature (Fig. 1). Knowing seawater $\delta^{18}\text{O}$, the temperature dependence of $\delta^{18}\text{O}$ aragonite follows then:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{aragonite}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{water}} - 0.25 T (^\circ\text{C}) + 4.97$$

Based on this equation, Smith et al. (2000) demonstrated that paleotemperatures can be retrieved to a precision of ± 0.36 to $\pm 1^\circ\text{C}$. Smith et al. (2000) further proposed that coeval benthic Foraminifera may be used for calibration if the isotopic composition of seawater is unknown, such as in the study of fossil corals.

The sampling procedure chosen by Smith et al. (2000) using macro coral subsamples does, however, not take different crystal types (Ogilvie 1896; Hidaka 1991; Cuif and Dauphin 1998; Cuif et al. 2003), and thus variable isotope fractionation mechanisms into account. Recently Mortensen and Rapp (1998), Rollion-Bard (2001), Adkins et al. (2003), Rollion-Bard et al. (2003a, b) and Blamart et al. (2005) have demonstrated that the correlation of the coral carbon and oxygen isotope

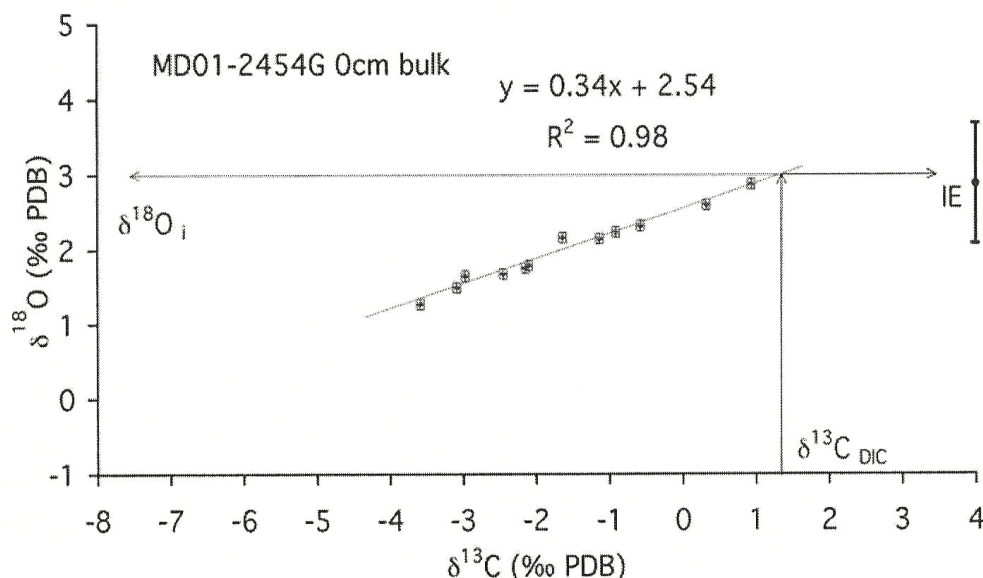


Fig. 1 Principal of the method proposed in Smith et al. (2000). The $\delta^{18}\text{O}$ value retrieved from the regression line for $\delta^{13}\text{C} = \delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ is assumed to be equal to the $\delta^{18}\text{O}$ value of isotopic equilibrium (IE) with seawater, i.e. $\delta^{18}\text{O}_i$

composition can be strongly biased if centres of calcification (thin white bands) and fibres are sampled together. Adkins et al. (2003) demonstrated that isotopic data from the region of calcification may even fall off the linear trend between $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ in *Desmophyllum cristagalli* corals. This deviation, where $\delta^{13}\text{C}$ may remain constant and $\delta^{18}\text{O}$ further decreases, does not support “vital-effects” that call upon kinetic fractionation to explain the offset from isotopic equilibrium. Such fractionation processes are more likely to be related to biologically induced pH gradients in the calcifying region (Adkins et al. 2003; Rollion-Bard et al. 2003a, b).

In this contribution, we tested the validity and the reproducibility of the temperature calibration established by Smith et al. (2000) by comparing a macro-sampling strategy with a micro-sampling strategy to account for different crystal types in modern *Lophelia pertusa* corals from a site on Rockall Bank.

Material and methods

The corals used in this study were collected from a marine core MD 01-2454G (55°31'17"N, 15°39'08"W, 747 m depth.)

This core has been taken on the south western slope of the Rockall Trough where carbonate mounds, colonized by an abundant fauna (deep-water corals, sponges, fishes, and crabs) has been identified at water depths between 600 and 1000 m (Hovland et al. 1994, 1998; Henriot et al. 1998; van Weering 1999; Bett 2001; De Mol et al. 2002; see also Freiwald 2002 for details on this site). The annual average $\delta^{18}\text{O}$ value of seawater, as well as the ambient seawater temperature can be retrieved

from the eWOCE oceanographic atlas. $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ can be retrieved from $\delta^{13}\text{C}$ values of benthic Foraminifera (*Planulina ariminensis*). Oceanographic data are reported in Table 1.

Table 1 The annual ambient seawater temperature is taken from the eWOCE oceanographic atlas. $\delta^{18}\text{O}$ of seawater ($\delta^{18}\text{O}_w$) is estimated based on the relationship of $\delta^{18}\text{O}$ and salinity in the North Atlantic (see GEOSECS data). $\delta^{18}\text{C}$ of seawater ($\delta^{13}\text{C}_w$) is estimated from benthic Foraminifera data of the core

Core	Latitude	Longitude	Depth (m)	$\delta^{18}\text{O}_w$ (‰-PDB)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ (‰-PDB)	$T_{\text{annual mean}}$ (°C)
MD01-2454G	55°31'17"N	15°39'08"W	747	0.28	1.3	8.5

The deep-water corals of this core have been identified as predominantly *Lophelia pertusa*, but *Madrepora oculata*, and *Desmophyllum cristagalli* are also present.

In this study we focus on the top core MD 01-2454G and particularly on a large branch (10 cm length) where stood living polyps. These corals did not show any visible coating of Fe and Mn oxide/hydroxides and did not have major visible alteration (bioerosion). Corals were then cleaned using double distilled water and ultrasound to efficiently remove sediment particles. They were dried in an oven at 50°C for 12 hours. Prior to further investigation we performed XRD analyses in order to investigate for any secondary crystallisation into calcite. Samples composed of aragonite with no traces of calcite were investigated for their isotopic composition. $^{230}\text{Th}/\text{U}$ dating on one calyx of the modern coral branch gives an age of 18 ± 6 years, close to the date of collection (Frank et al. 2005).

On these samples two different subsampling strategies were applied. We first applied macro-sampling to compare the stable isotope composition of our samples to those previously published applying a similar subsampling technique (Emiliani et al. 1978; Mikkelsen et al. 1982; McConnaughey 1989a, b, 2003; Smith et al. 2000). For one coral 10 to 20 sub-samples from random locations have been obtained using a dental drill (0.8 mm diameter) providing about 200 µg of carbonate, largely enough to duplicate the isotopic measurements.

The second sampling strategy is based on recent studies taking into consideration the micro-structure of deep-water corals (Lazier et al. 1999; Adkins et al. 2003; Cuif et al. 2003; Rollion-Bard et al. 2003a, b). Therefore, we used a micro-sampling technique to allow for selective sampling of skeleton micro-structures. A slab of coral was cut perpendicular to its growth axis and mounted with epoxy on a glass slide. The sample was ground to about 300 µm thickness with abrasive paper. Each slide was first digitalized and then milled using a micro-sampler (Micromill) kindly provided by LODYC at Jussieu Paris VI (C. Pierre). The methodology is described in detail by Adkins et al. (2003). A total of 8 corals from top core MD01-2454G have been investigated using this sampling strategy.

The aragonite powder (either from micro-drilling or classical drilling) was roasted under vacuum at 350°C for 45 min to eliminate organic matter, following the procedure by Duplessy et al. (1986). About 100 µg of aragonite were reacted

with 100 % phosphoric acid at 90°C in an automated line coupled to an OPTIMA VG mass spectrometer. Results are reported in delta notation expressed in per mil relative to V-PDB (Vienna Pee Dee Belemnite). The reproducibility (1 SD) is ± 0.07 ‰ for $\delta^{18}\text{O}$ and ± 0.05 ‰ for $\delta^{13}\text{C}$.

Results

Results from both macro and micro-sampling of the coral are given in Table 2 and presented in Figure 2. The isotopic variability for macro-sampled corals is 1.33 ‰ for $\delta^{18}\text{O}$ (ranging from 0.45 ‰ to 1.78 ‰) and 3.18 ‰ for $\delta^{13}\text{C}$ (ranging from -4.42 ‰ to -1.23 ‰) and $\delta^{18}\text{O}$ versus $\delta^{13}\text{C}$ presents a strong linear relationship ($R^2 = 0.98$; Fig. 1) similar to previous observations (Mikkelsen et al. 1982; McConnaughey 1989a, b, 1997; Aharon 1991; Leder et al. 1996; Swart et al. 1996; Freiwald et al. 1997; Mortensen and Rapp 1998; Blamart et al. 2001). The slope and the intercept is equal to 0.34 ± 0.04 and 2.54 ± 0.12 according to the least squares method.

Table 2 Results of stable isotopes analysis with macro (first line) and micro-sampling. Corals are from the same branch from top core MD01-2454G. They are identified by a calyx number. For each calyx the slope and the intercept of the regression line has been calculated with the least square method as well as the correlation coefficient. N is the number of data available to calculate the slope and the intercept. Temperature has been estimated with equation from Smith et al. (2000)

Calyx	N	Slope $\pm 2\sigma$	Intercept $\pm 2\sigma$	R^2	$\delta^{18}\text{O}_i$	T°C Smith
bulk	9	0.34 ± 0.04	2.54 ± 0.12	0.98	2.98 ± 0.05	9.0 ± 0.2
c1(a)	16	0.42 ± 0.02	2.58 ± 0.28	0.98	3.13 ± 0.11	8.5 ± 0.4
c1(b)	7	0.44 ± 0.08	2.51 ± 0.18	0.95	3.08 ± 0.13	8.6 ± 0.5
C3b	18	0.40 ± 0.04	2.80 ± 0.12	0.96	3.32 ± 0.14	7.7 ± 0.6
C7b(a)	6	0.38 ± 0.04	3.15 ± 0.10	0.99	3.64 ± 0.07	6.4 ± 0.3
C7b(b)	10	0.40 ± 0.04	3.00 ± 0.14	0.97	3.52 ± 0.13	6.9 ± 0.5
C7b(c)	9	0.42 ± 0.02	2.91 ± 0.06	0.99	3.46 ± 0.08	7.1 ± 0.3
C7b(c)'	9	0.42 ± 0.04	2.73 ± 0.12	0.98	3.28 ± 0.14	7.9 ± 0.6
c2a	7	0.43 ± 0.04	2.81 ± 0.10	0.99	3.37 ± 0.08	7.5 ± 0.3

For micro-sampled corals $\delta^{18}\text{O}$ values range from -0.14 ‰ to 3.71 ‰ and $\delta^{13}\text{C}$ values range from -6.24 ‰ to 1.68 ‰. This variability is twice that observed for the macro-sampled coral (2.97 ‰ and 7.21 ‰ respectively) which is about the variability observed in the literature (Mikkelsen et al. 1982; Freiwald et al. 1997; Mortensen and Rapp 1998; Blamart et al. 2001) but half the variability observed by Adkins et al. (2003) working on the much larger coral septa of *Desmophyllum cristagalli* or the one given by Blamart et al. (2005) using a SIMS technique to investigate *Lophelia pertusa* at an even higher spatial resolution.

Along with the coral's microstructures, two examples of $\delta^{18}\text{O}$ values from micro-sampling are presented in Figure 3. For each analysed thin section a picture showing the distribution of the different crystal types is superposed to the oxygen isotopic values (Fig. 3). Centres of calcification in the theca appear in white colour with

1086 Lutringer, Blamart, Frank, Labeyrie

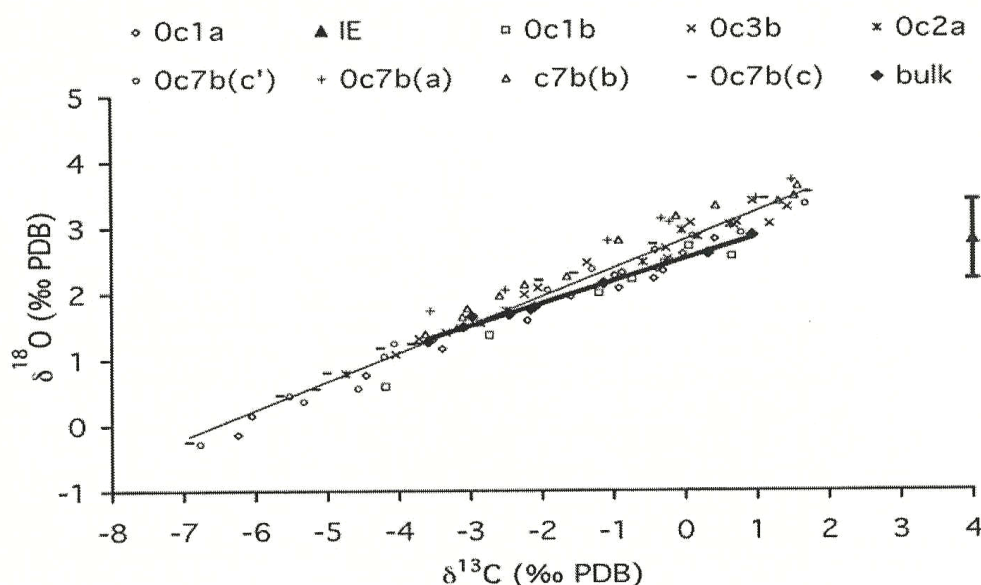


Fig. 2 Results both from macro and micro-sampling. A regression line is drawn for the macro-sampling in bold. Analytical error bars are included in the size of dots. All data are compared to isotopic equilibrium (IE)

reflected light, whereas surrounding aragonite fibers look darker. On the graph, the bar given for each $\delta^{18}\text{O}$ value is equal to the required sampling distance to have enough carbonate for the analysis. There is a relationship between the optical density and the isotopic signal in *Lophelia pertusa* similar to the one found by Adkins et al. (2003) for a single septa of *Desmophyllum cristagalli*. Centres of calcification

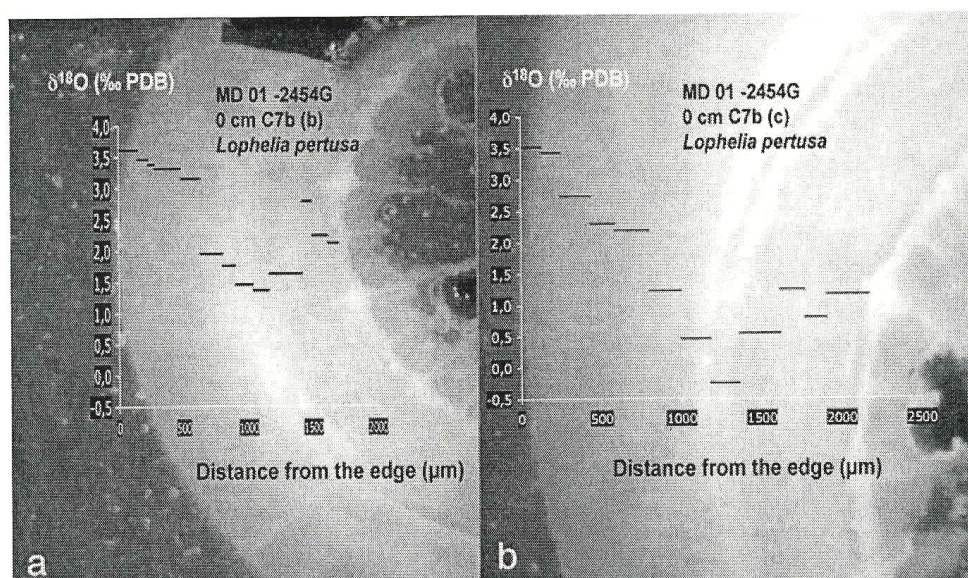


Fig. 3 Two profiles of $\delta^{18}\text{O}$ along transversal thin-sections of modern coral calyx C7b (sector b and c). The length of each $\delta^{18}\text{O}$ stick is equal to the distance required to have enough carbonate for the analysis

are clearly depleted in ^{18}O by 1 to several permil compared to surrounding fibers (Fig. 3). One striking aspect of these profiles is the decreasing trend of $\delta^{18}\text{O}$ values from the most exterior part of the calyx to the line of centre of calcification.

Excluding centres of calcification, $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ values follow a clear linear trend like the ones shown for the macro-samples (Fig. 2). The slopes ($\delta^{13}\text{C}$ vs. $\delta^{18}\text{O}$) determined on different polyps of this coral range from 0.38 ± 0.04 to 0.44 ± 0.08 and are identical within uncertainties. The average slope is 0.41. The intercept values however vary between individual samples from 2.51 ± 0.18 to 3.15 ± 0.1 . Correlation coefficients R are all significant (all above 0.9).

We investigated the reproducibility of our micro-sampling by sampling different sectors on the same thin section. This exercise was performed on two calyxes of the living specimen C1 and C7b (Fig. 4).

The two sectors taken from calyx C1 yield identical regression lines with slope values of 0.42 ± 0.02 (sector a) and 0.44 ± 0.08 (sector b), and intercept values of 2.58 ± 0.28 (sector a) and 2.51 ± 0.18 (sector b) (Table 2).

Three sectors analysed on calyx C7b, also yield reproducible slopes and intercepts within uncertainty. Slope values range from 0.38 ± 0.04 to 0.42 ± 0.04 and intercepts values from 2.73 ± 0.12 to 3.15 ± 0.1 . In addition, we duplicated the isotopic analyses on aliquotes of samples from sector C7(c), i.e. C7(c'), to investigate whether or not the powder obtained was homogeneous. In fact, repeated analyses of aliquotes from individually micro-drilled samples can be as different as 0.35 ‰ $\delta^{18}\text{O}$ and 0.7 ‰ $\delta^{13}\text{C}$.

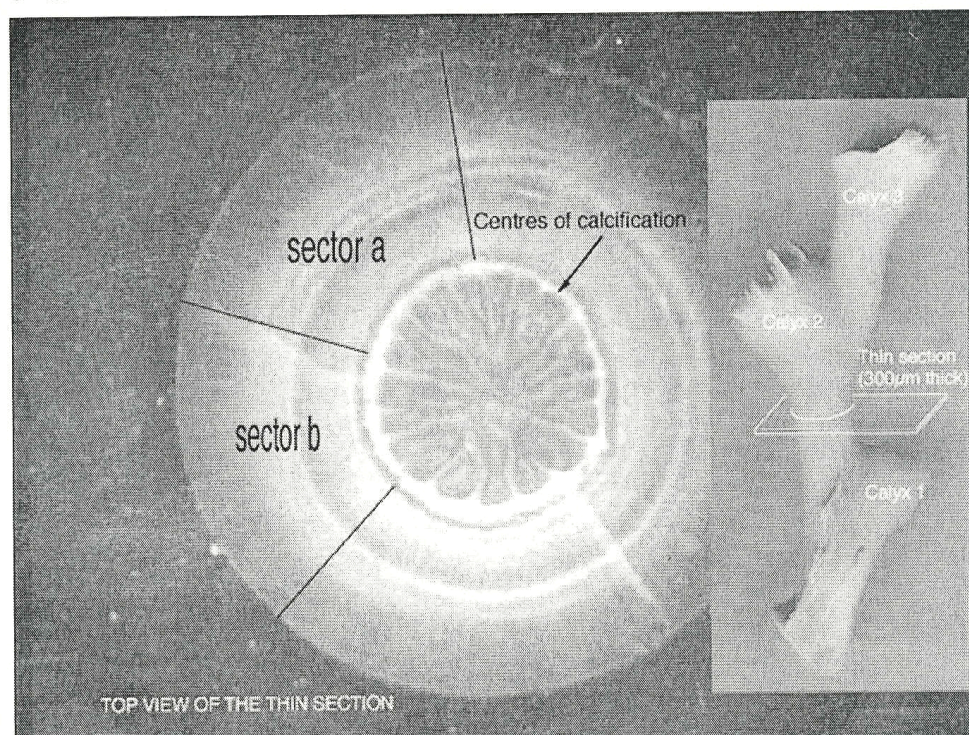


Fig. 4 A thin-section 300 μm thick is cut in a calyx. From this thin section several sectors can be sampled. This has been done for calyx C1 and C7b

Overall, all data collected on calyx C7b plot on a common regression line. The mean slope is 0.45 and intercept is 2.9. But individual sectors show different degrees of O and C isotope fractionation and sample powders are inhomogeneous resulting in an external reproducibility of ~ 0.25 ‰ for $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$, three times as high as the analytical precision (Fig. 5).

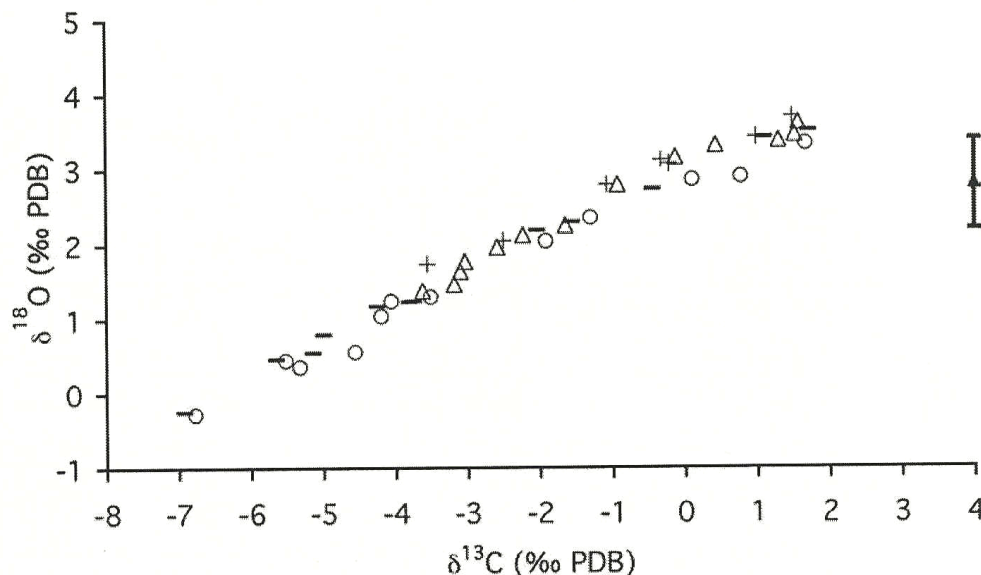


Fig. 5 Stable isotopic results for calyx C7b, sectors a, b, c and c'. The legend is the same as in Figure 2: crosses are sector a, triangles sector b, dashes sector c and circles its duplicate c'. Analytical error bars are included in the size of dots

The deviation of the coral isotopic values from isotopic equilibrium with modern seawater (IE) can be determined using the eWOCE data base and the NASA Global Seawater Oxygen-18 Database to retrieve temperature and seawater $\delta^{18}\text{O}$ at the coral site, and using Böhm et al. (2000) and Romanek et al. (1992) equations given below:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{aragonite}} = \frac{20 - T(^{\circ}\text{C})}{4.42} + \delta^{18}\text{O}_{\text{seawater}}$$

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{eq.}} = \delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} + 2.7$$

IE is estimated as:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{IE}} = 2.8 \pm 0.8 \text{ ‰ PDB and}$$

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{IE}} = 4 \text{ ‰ PDB.}$$

The large error bar of IE is calculated according to the temperature variability recorded over the last 20 years (up to 3.6°C (ARGO database)) as a result of strong seasonal mixing.

In order to estimate the deviation from isotopic equilibrium, IE has been plotted on $\delta^{18}\text{O}$ vs. $\delta^{13}\text{C}$ diagrams for the modern corals (Figs. 2, 5, 6). In no case does IE falls on the regression line. There is a strong offset in $\delta^{13}\text{C}$ of about 2 ‰.

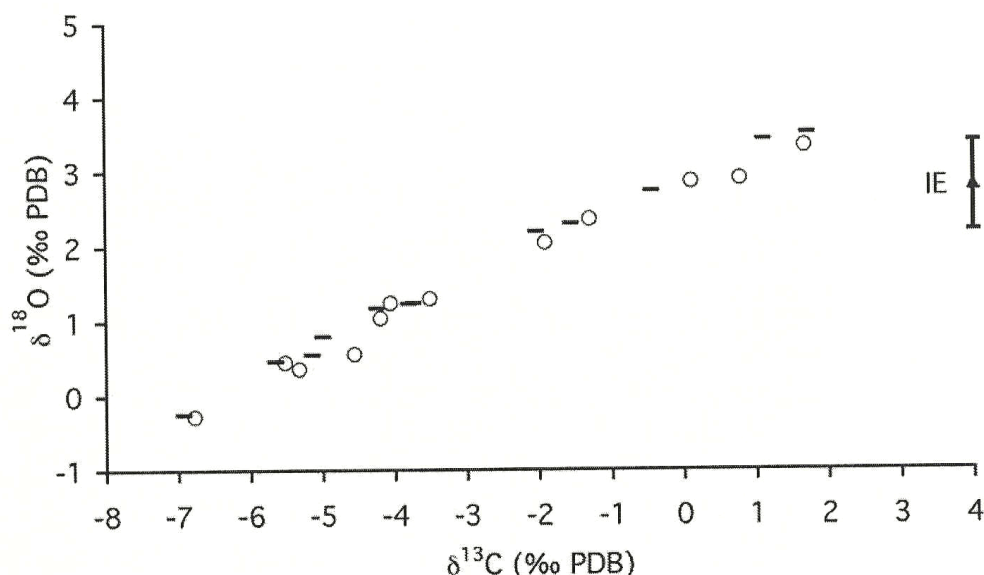


Fig. 6 Comparison of duplicate data from calyx C7b sector c. The 200 μg of powder collected from calyx C7b sector c was separated in two aliquots and analysed, given as C7b (c) and (c'). Analytical error bars are included in the size of dots. The difference between the duplicates exceeds by far the analytical precision

Discussion

Oxygen and carbon isotopic variability in deep-sea corals has been explored at different scales (Emiliani et al. 1978; Mikkelsen et al. 1982; McConnaughey 1989a, b, 1997; Mortensen 1998; Heikoop et al. 2000; Adkins et al. 2003; Rollion-Bard et al. 2003a, b; Blamart et al. 2005) and yielded different interpretations with regard to the contribution of environmental controls. The fractionation of oxygen and carbon isotopes driven by both environmental control and the coral metabolism is not homogeneous. Thus the choice of a specific sampling method likely points out different aspects of the diverse fractionation mechanism.

The comparison of macro-sampling with micro-sampling shows that data from macro-sampling are not representative of the overall isotopic variability. From the macroscopic to the microscopic scale, the isotopic signal is different and a single regression line is no more sufficient to fit the data (Adkins et al. 2003; Rollion-Bard et al. 2003a, b; Blamart et al. 2005). Macro-sampling integrates all fractionation processes and all structural differences (from aragonite fibers and centres of calcification) with respect to the volume of the different sampled aragonite types, which hides the complexity of the isotopic signal. That is why the variability observed is about half the one for micro-sampled corals.

The distribution of stable isotope with regard to the micro-structure of the coral shows that there is a general decreasing trend from the exterior to the interior of the calyx (Fig. 3). The simplest model for coral growth is an initiation from the centres of calcification and an enlargement from it, which means that the heaviest isotopes (i.e., the less fractionated ones) are in the most recent part of the coral. This theory agrees with Emiliani et al.'s (1978) hypothesis of kinetic fractionation, yielding a linear relationship between $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$. This linear regression line is supposed to be driven by two end-members: with highest $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ values the closest to the isotopic equilibrium with seawater and the lowest $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ closest to the centres of calcification (i.e., metabolic fractionation).

In no case does IE falls on the regression line, which is characteristic of *Lophelia* (McConnaughey 1997; Adkins et al. 2003; Blamart et al. 2005). As observed in the literature (Mikkelsen et al. 1982; Freiwald et al. 1997; Mortensen and Rapp 1998; Spiro et al. 2000; Adkins et al. 2003) there is an offset both in $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$. This offset is commonly attributed to the contribution of respired CO_2 during calcification (Griffin and Druffel 1989; McConnaughey 1997; Adkins et al. 2003). Surprisingly, the observed $\delta^{13}\text{C}$ offset between IE and coral data is not constant for all the corals analyzed (shifted from 2.2 to 3.5 ‰) whereas it is expected to be constant and characteristic for a single species (about 3 ‰ in *Lophelia pertusa*) (Adkins et al. 2003; Blamart et al. 2005). However, the total stable isotope variability for a calyx will not always be seen either with the macro or with the micro-sampling and the heaviest end-member of the regression line is unlikely to be reached (Blamart et al. 2005).

The slope of the regression line $\delta^{18}\text{O}$ versus $\delta^{13}\text{C}$ is lower for the macro than for the micro sampled corals. However, centres of calcification are more depleted in ^{18}O than in ^{13}C for the lowest $\delta^{13}\text{C}$ values of corals (Adkins et al. 2003). This means that the micro-sampling shows more variability, and is also more likely influenced by the lowest end member of the regression line (i.e., strongest metabolic fractionation).

In terms of temperature, the consequences of the two different sampling techniques can be assessed.

For the modern coral, a temperature can be retrieved using the Smith et al. (2000) approach from the slope and intercept of the regression lines ($\delta^{18}\text{O}/\delta^{13}\text{C}$). $\delta^{13}\text{C}$ values of *Planulina ariminensis* (benthic Foraminifera) give a measure of $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ (Duplessy et al. 1988) and $\delta^{18}\text{O}_w$ is assumed to be constant over time (equal to the modern value).

A confidence interval for the temperature has been calculated based on the standard deviation of the $\delta^{18}\text{O}_i$ reconstructed from the regression line intercepts; $\delta^{18}\text{O}_i$ is the projection of $\delta^{13}\text{C}$ seawater on the regression line $\delta^{18}\text{O}$ versus $\delta^{13}\text{C}$. Its standard deviation follows:

$$S_{\delta^{18}\text{O}_i} = \text{var}(\delta^{18}\text{O}) \frac{1 - r^2}{2}$$

$S_{\delta^{18}\text{O}_i}$ = standard deviation of the $\delta^{18}\text{O}$ estimated for $\delta^{13}\text{C} = \delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, $\text{var}(\delta^{18}\text{O}) = \delta^{18}\text{O}$ variance, r = correlation coefficient.

According to the standard deviations for $\delta^{18}\text{O}_i$ the mean error on temperature calculation should be about 0.6°C .

Using this approach (Smith et al. 2000) calculated temperatures for the different modern calices vary from 6.4°C to 8.6°C with a mean value equal to 7.6°C for micro-sampling, while macro-sampling gives a temperature of 9°C . The mean annual temperature at the coral site is equal to 8.5°C with an overall variability up to 3.6°C due to strong seasonal mixing (ARGO database). Hence all the temperatures calculated from the coral isotopic composition agree with the range of temperatures at the coral site over the last 20 years. It is thus not possible to discriminate whether the macro or micro-sampling technique gives a more realistic temperature estimate. But both approaches yield temperatures close to the ambient seawater.

The macro-sampling, likely integrates a larger time period than data collected using micro-sampling. But for this coral, the calculated temperature from macro-sampling is about 0.5°C higher than the mean annual temperature estimate (8.5°C) and it is 1.4° higher than the average temperature value calculated with the micro-sampling (7.6°C). This result underlines the fact that macro-sampling is offset from the results taking the microstructure into account and does not represent an average of what happens at a more precise scale.

Nevertheless the temperatures calculated from different micro-sampled calices are significantly different. According to growth rate estimates (from few mm to few cm/year), temperature variations observed between those distinct thin sections of one coral may correspond to real temperature differences. The thin sections in this study are about $300\ \mu\text{m}$ thick and the mean diameter of a polyp being $75\ \text{mm}$. That is to say each section integrates from few months to few decades taking into consideration the above mentioned growth rate estimates. For calices C1 and C7b several sectors have been sampled from the same section and each sector is expected to integrate the same time period within a section. However, the reproducibility of the temperature signal from a single section is very poor. The likelihood of the different $\delta^{18}\text{O}_i$ has been calculated; and within a 95 % confidence level only samples C1(a) and C1(b), C7b (b) and (c), are alike. Besides the temperatures calculated with sections C7b (a, b, c and c') are different by up to 1.5°C , which is three times the error due to the $\delta^{18}\text{O}_i$ estimate, i.e., 0.6°C . Hence, the temperature calculation seems to amplify little differences in the isotopic data.

The analysis of duplicate samples C7b (c and c') has shown that even if data comes from the same set of powder it may be significantly different. This experiment highlights the heterogeneity within a set of about $200\ \mu\text{g}$ of aragonite. This heterogeneity is likely to cause the observed difference in the intercept value obtained for 0C7b (c) and 0C7b (c'). If pairs of data are assumed to be equal, analytical errors are not large enough to explain the data. A comparison of the two datasets gives $\pm 0.16\ \text{‰}$ mean confidence interval for $\delta^{18}\text{O}$ and $\pm 0.25\ \text{‰}$ for $\delta^{13}\text{C}$. The application of these new confidence intervals shows that all the data from calyx C7b are in good agreement and follow the same trend (Fig. 7). This deviation implies a $\pm 0.7^\circ\text{C}$ mean error for temperature calculation with isotopic data from micro-sampled corals.

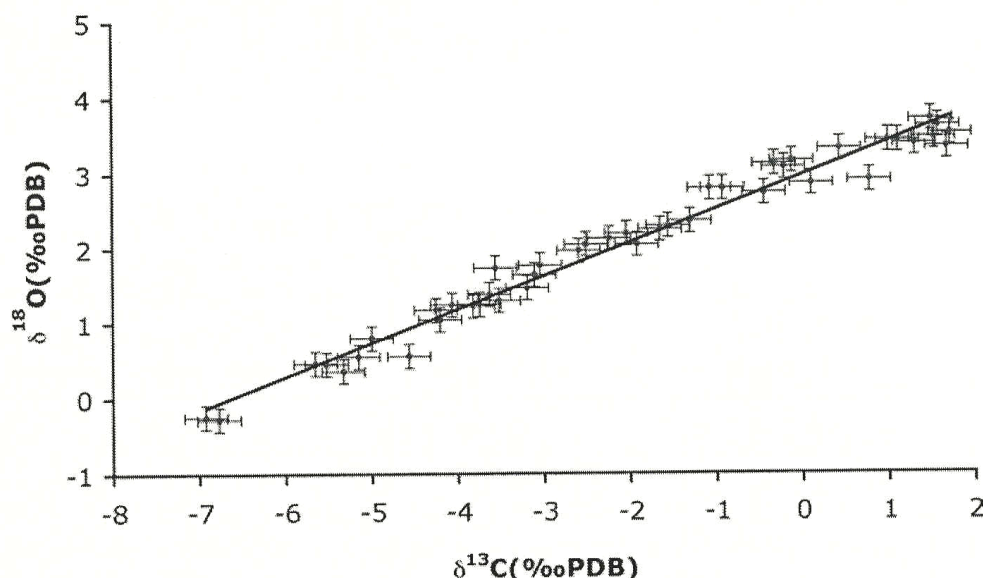


Fig. 7 Summary of stable isotopic results for calyx C7b. Error bars have been calculated assuming data from C7b (c and c') were equal. Within the new error bars all the data follow a common linear trend

The results presented herein, by Smith et al. (2000) and Adkins et al. (2003) demonstrate that, although the oxygen isotope signal from an individual coral or a single coral calyx is a mixture of near equilibrium and biologically-fractionated components, environmental control such as the ambient seawater temperature is extractable and may be used for climatic reconstructions.

The sampling technique, however, influences the results of such reconstructions. For macro-sampling a large portion of the isotopic variability inherent to the coral is lost, but the dependence of the isotopic signal on environmental controls remains extractable. However, the external reproducibility of such an approach has to be reassessed to $\sim 1.5^{\circ}\text{C}$ taking the micro-structure and heterogeneities of a coral into account.

In contrast, micro-sampling probably yields most of the stable isotope variability inherent to a coral and thus gives a more precise estimate of the ambient seawater temperature, with an external reproducibility of $\sim 0.7^{\circ}\text{C}$.

In the future it is necessary to repeat the temperature calibration of Smith et al. (2000) based on a micro-sampling technique to test whether the two sampling techniques yield systematic differences in the calibration and to improve our knowledge in the stable isotope variability in deep-sea corals.

Conclusions

The strong kinetic fractionation of O and C isotopes in deep-water corals and their offset from seawater equilibrium was the major obstacle in using such data to trace environmental controls, such as ambient seawater temperatures.

Micro-sampling of growth layers of *Lophelia pertusa* corals reveals a huge isotopic variability of C and O inherent to the microstructure of this species, while this variability is mostly hidden by using a macro-sampling technique. However, realistic ambient seawater temperature estimates can be retrieved from a temperature calibration proposed by Smith et al. (2000), with either a macro or a micro-sampling technique. But, inhomogenities of the coralline aragonite introduce much larger errors than the ones expected from stable isotope measurements and the temperature calibration of Smith et al. (2000). The more precise the sampling method, the smaller the errors on the temperature estimate; for the macro-sampling the external reproducibility could be reassessed to about $\pm 1.5^{\circ}\text{C}$. As micro-sampling captures most of the isotopic variability inherent to the coral aragonite, temperature estimates are found to be more precise by a factor 2, i.e. $\pm 0.7^{\circ}\text{C}$.

Acknowledgements

We thank Catherine Pierre (LODYC, Paris 7) for allowing us to use her microsampling device. This paper benefited from the constructive review of M Joachimski. Thanks J-C Duplessy, E Michel and the people present in Erlangen for fruitful discussions. Many thanks to all the participants and the crew of the Marion Dufresne 2001 cruise Geomound-Geosciences MD 123. This study received the financial and scientific support of two EC-projects (GEOMOUND and ECOMOUND), INSU (Institut National des Sciences de l'Univers), and IPEV (Institut Paul Emile Victor) as well as the Commissariat à l'Energie Atomique.

References

- Adkins JF, Boyle EA (1997) Changing atmospheric $\Delta^{14}\text{C}$ and the record of deep water paleoventilation ages. *Paleoceanography* 12: 337-344
- Adkins JF, Cheng H, Boyle EA, Druffel ERM, Edwards RL (1998) Deep-sea coral evidence for rapid change in ventilation of the deep north Atlantic 15,400 years ago. *Nature* 280: 725-728
- Adkins JF, Boyle EA, Curry WB, Lutringer A (2003) Stable isotopes in deep-sea corals and a new mechanism for "vital effects". *Geochim Cosmochim Acta* 67: 1129-1143
- Aharon P (1991) Recorders of reef environment histories: stable isotopes in corals, giant clams, and calcareous algae. *Coral Reefs* 10: 71-90
- ARGOdatabase: http://db.aoml.noaa.gov/cgi-bin/db/Bin/init_applet.x?argo+ARGOGUI.class
- Bett B (2001) UK Atlantic margin environmental survey: introduction and overview of bathyal benthic ecology. *Cont Shelf Res* 21: 917-956
- Blamart D, van Weering TCE, Ayliffe L, Labeyrie L, Lutringer A, Vonhof HB, Ganssen G (2001) Modern NE Atlantic Ocean cold water coral characteristics. *EOS Trans, AGU* 81, pp 640
- Blamart D, Rollion-Bard C, Cuif JP, Juillet-Leclerc A, Lutringer A, van Weering TCE, Henriot JP (2005) C and O isotopes in a deep-sea coral (*Lophelia pertusa*) related to skeletal microstructure. In: Freiwald A, Roberts JM (eds) *Cold-water Corals and Ecosystems*. Springer, Berlin Heidelberg, pp 1005-1020
- Böhm F, Joachimski MM, Dullo W-Chr, Eisenhauer A, Lehnert H, Reitner J, Wörheide G (2000) Oxygen isotope fractionation, in marine aragonite of coralline sponges. *Geochim Cosmochim Acta* 64: 1695-1703

- Cheng H, Adkins JF, Edwards RL, Boyle EA (2000) U-Th dating of deep-sea corals. *Geochim Cosmochim Acta* 64: 2401-2416
- Cuif JP, Dauphin Y (1998) Microstructural and physico-chemical characterisation of centres of calcification in septa of some scleractinian corals. *Paläont Z* 72: 257-270
- Cuif JP, Dauphin Y, Doucet J, Salome M, Susini J (2003) XANES mapping of organic sulphate in three scleractinian coral skeletons. *Geochim Cosmochim Acta* 67: 75-83
- De Mol B, van Rensbergen P, Pillen S, van Herreweghe K, van Rooij D, McDonnell A, Huvenne V, Ivanov M, Swennen R, Henriët JP (2002) Large deep-water coral banks in the Porcupine Basin, southeast of Ireland. *Mar Geol* 188: 648-231
- Druffel ERM, King LL, Belostock RA, Buesseler KO (1990) Growth rate of a deep-sea coral using ^{210}Pb and other isotopes. *Geochim Cosmochim Acta* 54: 1493-1500
- Duplessy JC, Arnold M, Maurice P, Bard E, Duprat J, Moyes J (1986) Direct dating of the oxygen-isotope record of the last deglaciation by ^{14}C accelerator mass spectrometry. *Nature* 320: 350-352
- Duplessy JC, Shackleton NJ, Fairbanks RG, Labeyrie L, Oppo D, Kallel N (1988) Deepwater source variations during the last climatic cycle and their impact on the global deepwater circulation. *Paleoceanography* 3: 343-360
- Emiliani C, Hudson JH, Shinn EA, George RY (1978) Oxygen and carbon isotopic growth record in a reef coral from the Florida Keys and a deep-sea coral from Blake Plateau. *Science* 202: 627-629
- Epstein S, Buchsbaum R, Lowenstam HA, Urey HC (1953) Revised carbonate-water isotope temperature scale. *Bull Geol Soc Amer* 64: 1315-1326
- Frank N, Paterne M, Ayliffe LK, van Weering T, Henriët JP, Blamart D (2004) Eastern North Atlantic deep-sea corals: tracing upper intermediate water $\delta^{14}\text{C}$ during the Holocene. *Earth Planet Sci Lett* 219: 297-309
- Frank N, Lutringer A, Paterne M, Blamart D, Henriët JP, van Rooij D, van Weering T (2005) Deep-water corals of the northeastern Atlantic margin: carbonate mound evolution and upper intermediate water ventilation during the Holocene. In: Freiwald A, Roberts JM (eds) *Cold-water Corals and Ecosystems*. Springer, Berlin Heidelberg, pp 113-133
- Freiwald A (2002) Reef-forming cold-water corals. In: Wefer G, Billett D, Hebbeln D, Jørgensen BB, Schlüter M, van Weering T (eds) *Ocean Margin Systems*. Springer, Berlin Heidelberg, pp 365-385
- Freiwald A, Henrich R, Pätzold J (1997) Anatomy of a deep-water coral reef mound from Stjernsund, West Finnmark, Northern Norway. *SEPM Spec Publ* 56: 141-161
- Furla P, Galgani I, Durand I, Allemand D (2000) Sources and mechanisms of inorganic carbon transport for coral calcification and photosynthesis. *J Exp Biol* 203: 3445-3457
- GEOSECS: <http://ingrid.lidgo.columbia.edu/SOURCES/GEOSECS/>
- Griffin S, Druffel ERM (1989) Sources of carbon to deep-sea corals. *Radiocarbon* 31: 533-543
- Heikoop JM, Dunn JJ, Risk MJ, Schwarcz HP, McConnaughey T, Sandeman IM (2000) Separation of kinetic and metabolic isotope effects in carbon-13 records preserved in reef coral skeletons. *Geochim Cosmochim Acta* 64: 975-987
- Henriët JP, De Mol B, Pillen S, Vanneste M, van Rooij D, Versteeg W, Croker PF, Shannon PM, Unnithan V, Bouriak S, Chachkine P (1998) Gas hydrate crystals may help build reefs. *Nature* 391: 648-649
- Hidaka M (1991) Fusiform and needle-shaped crystals found on the skeleton of a coral, *Galaxea fascicularis*. In: Sugo S, Nakahara H (eds) *Mechanism and Physiology of Biomineralization in Biological Systems*. Springer, Berlin Heidelberg New York, pp 139-143

- Hovland M, Croker PF, Martin M (1994) Fault associated seabed mounds (carbonate knolls?) off western Ireland and north-west Australia. *Mar Petrol Geol* 11: 232-246
- Hovland M, Mortensen PB, Brattegard T, Strass P, Rokoengen K (1998) Ahermatypic coral banks off mid-Norway: evidence for a link with seepage of light hydrocarbons. *Palaios* 13: 189-200
- Lazier EV, Smith JE, Risk MJ, Schwarcz JP (1999) The skeletal structure of *Desmophyllum cristagalli*: the use of deep-water corals in sclerochronology. *Lethaia* 32: 119-130
- Leder JJ, Swart PK, Szmant AM, Dodge RE (1996) The origin of variations in the isotopic record of scleractinian corals: I. Oxygen. *Geochim Cosmochim Acta* 60: 2857-2870
- Mangini A, Lomitschka M, Eichstädter R, Frank N, Vogler S, Bonani G, Hajdas I, Pätzold J (1998) Corals provide way to age deep water. *Nature* 392: 347-348
- McConnaughey T (1989a) ^{13}C and ^{18}O isotopic disequilibrium in biological carbonates: I. Patterns. *Geochim Cosmochim Acta* 53: 151-162
- McConnaughey T (1989b) ^{13}C and ^{18}O isotopic disequilibrium in biological carbonates: II. In vitro simulation of kinetic isotope effects. *Geochim Cosmochim Acta* 53: 163-171
- McConnaughey T (1997) Carbon isotopes in biological carbonates: respiration and photosynthesis. *Geochim Cosmochim Acta* 61: 611-622
- McConnaughey T (2003) Sub-equilibrium oxygen-18 and carbon-13 levels in biological carbonates: carbonate and kinetic models. *Coral Reefs* 22: 316-327
- McCrea JM (1950) On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *J Chem Phys* 18: 849-857
- Mikkelsen N, Erlenkeuser H, Killingley JS, Berger WH (1982) Norwegian corals: radiocarbon and stable isotopes in *Lophelia pertusa*. *Boreas* 11: 163-171
- Moore WS, Krishnaswami S (1972) Coral growth rates using ^{228}Ra and ^{210}Pb . *Earth Planet Sci Lett* 15: 187-190
- Moore WS, Krishnaswami S, Bhat SG (1973) Radiometric determinations of coral growth rate. *Bull Mar Sci* 23: 157-176
- Mortensen PB, Rapp HT (1998) Oxygen and carbon isotope ratios related to growth line pattern in skeletons of *Lophelia pertusa* (L) (Anthozoa, Scleractinia): implications for determination of linear extension rates. *Sarsia* 83: 433-446
- Ogilvie M (1896) Microscopic and systematic study of madreporarian types of corals. *Phil Trans R Soc London* 187(B): 83-345
- Rollion-Bard C (2001) Variabilité des isotopes de l'oxygène dans les coraux *Porites*: développement et implications des microanalyses d'isotopes stables (B, C et O) par sonde ionique. PhD thesis, 165 pp
- Rollion-Bard C, Blamart D, Cuif JP, Juillet-Leclerc A (2003a) Microanalysis of C and O isotopes of azooxanthellate and zooxanthellate corals by ion microprobe. *Coral Reefs* 4: 405-415
- Rollion-Bard C, Chaussidon M, France-Lanord C (2003b) pH control on oxygen isotopic composition of symbiotic corals. *Earth Planet Sci Lett* 215: 275-218
- Romanek CS, Grossman EL, Morse JW (1992) Carbon isotopic fractionation in synthetic aragonite and calcite: effects of temperature and precipitation rate. *Geochim Cosmochim Acta* 56: 419-430
- Schröder-Ritzrau A, Freiwald A, Mangini A (2005) U/Th-dating of deep-water corals from the eastern North Atlantic and the western Mediterranean Sea. In: Freiwald A, Roberts JM (eds) *Cold-water Corals and Ecosystems*. Springer, Berlin Heidelberg, pp 157-172
- Shackleton NJ (1974) Attainment of isotopic equilibrium between ocean water and benthonic foraminifera genus *Uvigerina*: isotopic changes in the ocean during the last glacial. *Les Méth Quant Étude Variation Climat Au Cours Du Pleistocène, Coll Int CNRS* 219: 203-209

1096 Lutringer, Blamart, Frank, Labeyrie

- Smith JE, Risk MJ, Schwarcz HP, McConnaughey TA (1997) Rapid climate change in the North Atlantic during the Younger Dryas recorded by deep-sea corals. *Nature* 386: 818-820
- Smith JE, Schwarcz HP, Risk MJ, McConnaughey T, Keller N (2000) Paleotemperatures from deep-sea corals: overcoming 'vital effects'. *Palaios* 15: 25-32
- Spiro B, Roberts M, Gage J, Chenery S (2000) $^{18}\text{O}/^{16}\text{C}$ and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ in an ahermatypic deep-water coral *Lophelia pertusa* from the North Atlantic: a case of disequilibrium isotope fractionation. *Rapid Comm Mass Spec* 14: 1332-1336
- Swart PK (1983) Carbon and oxygen isotope fractionation in scleractinian corals: a review. *Earth Sci Rev* 19: 51-80
- Swart PK, Leder JJ, Szmant AM, Dodge RE (1996) The origin of variations in the isotopic record of scleractinian corals: II. Carbon. *Geochim Cosmochim Acta* 60: 2871-2885
- Urey HC, Lowenstam HA, Epstein S, McKinney CR (1951) Measurements of paleotemperatures and temperatures of the Upper Cretaceous of England, Denmark, and the southeastern United States. *Bull Geol Soc Amer* 62: 399-416
- Van Weering T, Shipboard Scientific Party (1999) Shipboard cruise report R.V. Pelagia 64PE143: a survey of carbonate mud mounds of Porcupine Bight and S. Rockall Trough margins. NIOZ, Texel, 82 pp
- Weber JN (1973) Deep-sea ahermatypic scleractinian corals: isotopic composition of the skeleton. *Deep-Sea Res* 20: 901-909
- Weber JN, Woodhead MJ (1970) Carbon and oxygen isotope fractionation in the skeletal carbonate of reef building corals. *Chem Geol* 6: 93-117
- Wefer G, Berger WH (1991) Isotope paleontology: growth and composition of extant calcareous species. *Mar Geol* 100: 207-248

**CHAPITRE II :
LA VARIABILITE HOLOCENE DANS LE
CHENAL DE ROCKALL**

LA VARIABILITE HOLOCENE DANS LE CHENAL DE ROCKALL

Le but de ce chapitre est de regarder la variabilité rapide récente des eaux de sub-surface à intermédiaires dans le chenal de Rockall à partir du signal isotopique des coraux profonds, en appliquant la méthode exposée au chapitre I.

1. Contexte et stratégie

a) Application de la méthode de Smith et al. (2000) et Adkins et al. (2003)

La méthode proposée par Smith et al. (2000) et son amélioration par la prise en compte des différences de fractionnement isotopique en fonction des microstructures (Adkins et al., 2003) permet de retrouver les températures de croissance des coraux profonds à partir de plusieurs mesures de leur composition isotopique (C et O) et en fonction de la valeur $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau et du $\delta^{13}\text{C}$ du carbone inorganique dissous (DIC). La contrainte associée à la détermination du $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau est fréquente pour les outils isotopiques de la paléo-océanographie. Pour s'y soustraire on est souvent amené à regarder la valeur $\delta^{18}\text{O}$ correspondant à l'équilibre isotopique pour le matériel considéré, cette valeur intégrant à la fois le $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau et la température.

En ce qui concerne les coraux, le $\delta^{18}\text{O}$ de l'équilibre isotopique se déduit de la relation existant entre les couples de valeurs ($\delta^{18}\text{O}$; $\delta^{13}\text{C}$) pour chaque échantillon :

$$\delta^{18}\text{O} = a\delta^{13}\text{C} + b \quad ^1$$

Les paramètres de la droite de régression, a et b, sont propres à chaque échantillon. Ainsi, selon la méthode de Smith et al. (2000), la valeur $\delta^{18}\text{O}$ de l'équilibre isotopique avec l'eau de mer suit la relation suivante :

$$\delta^{18}\text{O}_i = a\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} + b$$

La connaissance du $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ est donc nécessaire pour connaître le $\delta^{18}\text{O}$ de l'aragonite corallienne à l'équilibre isotopique avec l'eau de mer et appliquer cette méthode à des fins paléo-océanographiques.

Afin de satisfaire cette contrainte, la méthode de Smith et al. (2000) a donc été appliquée sur une séquence de coraux couvrant l'Holocène, période durant laquelle les paramètres

¹ Voir Chapitre I.

isotopiques des masses d'eau sont sensés être restés à peu près stables et comparables à l'actuel au premier ordre.

b) Rockall : site d'étude intéressant

Les pentes du bassin de Rockall, présentent un écosystème riche au niveau des eaux de subsurface à intermédiaires. En effet, de nombreux coraux profonds s'y développent et s'y accumulent sur des monts carbonatés² et la présence de ces accumulations de coraux permet d'avoir des séquences temporelles de matériel carbonaté pouvant renseigner sur les variations au cours du temps de la Mediterranean Overflow Water (MOW), East North Atlantic Water (ENAW) et Labrador Sea Water (LSW) principalement³.

Ces monts carbonatés et ceux trouvés dans le bassin de Porcupine, ont fait l'objet de carottages lors du leg 2 de la campagne océanographique MD 123-Géosciences en Septembre 2001 dans le cadre des projets européens ECOMOUND et GEOMOUND. Ces carottages étaient alors les premiers tentés dans des structures carbonatées. Ceci a permis de collecter 6 carottes Calypso contenant des coraux (principalement des *Lophelia pertusa*) et du sédiment sur plusieurs mètres (figure 1).

2. Matériel et méthodes

a) Matériel

Parmi les 6 carottes gravité collectées lors du leg 2 de la campagne MD 123-Geosciences, la MD 01-2454G (54G) a l'avantage d'avoir un corail encore vivant à son sommet. Ce corail vivant sert ainsi non seulement de référence par rapport à la période actuelle pour ce site⁴, mais atteste aussi que le matériel contenu dans cette carotte est récent et présente des chances de couvrir au moins la partie la plus récente de l'Holocène. En outre, comme cette carotte a une longueur totale de 273cm, elle laisse envisager une séquence assez longue d'enregistrement océanographique et climatique ; c'est pourquoi elle a été choisie pour mener cette étude.

² Voir Synthèse Bibliographique C.

³ Voir Synthèse Bibliographique C.

⁴ Voir Chapitre I.

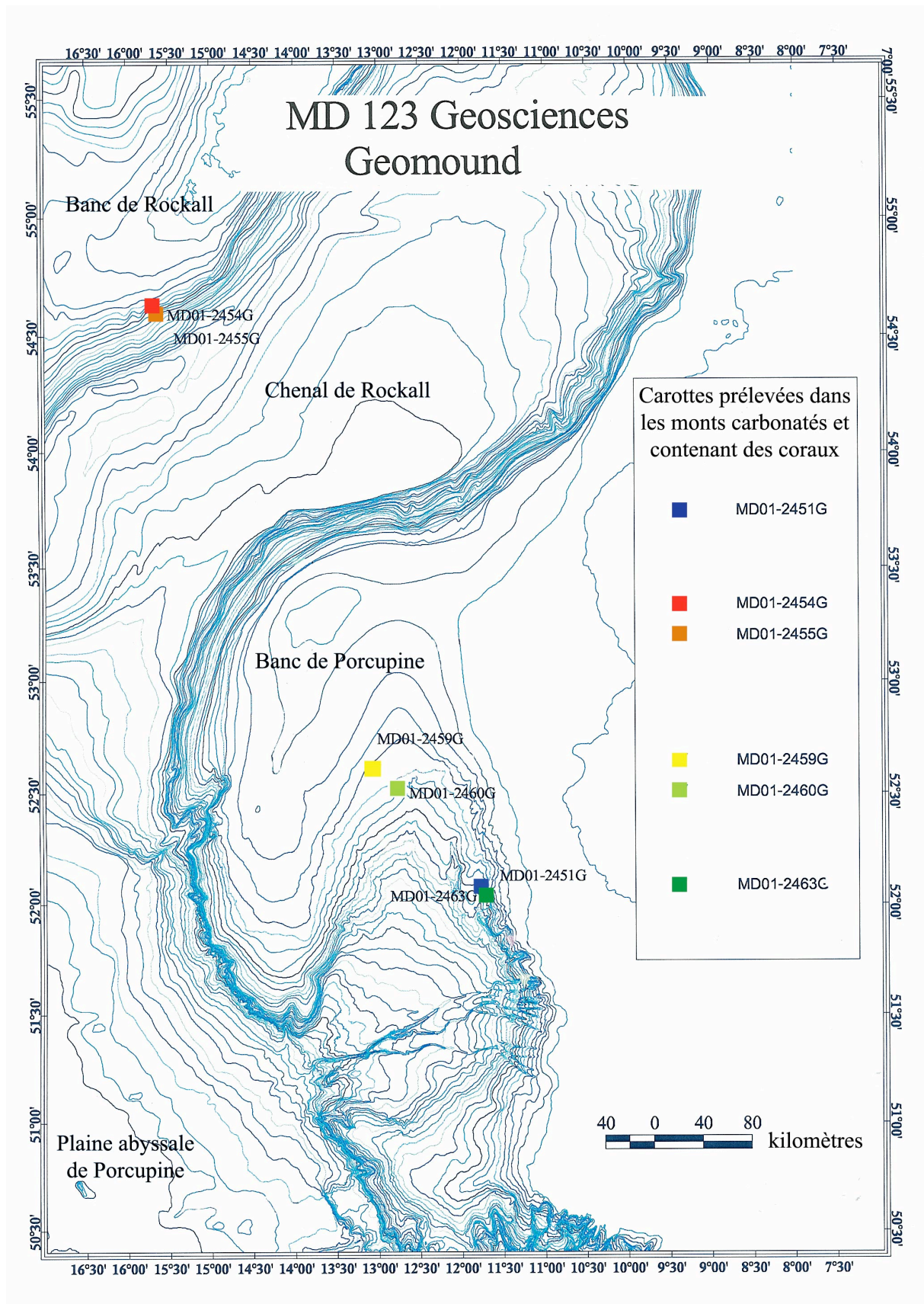


Figure 1 : Carte de localisation des différentes carottes contenant des coraux, prélevées lors du leg 2 de la mission océanographique MD 123 GEOSCIENCES.

Carotte	Latitude	Longitude	Profondeur (m)	Longueur	$\delta^{18}\text{O}_{\text{eau}}$ (‰-PDB)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ (‰-PDB)	T _{moyenne annuelle} (°C)	T _{min} (°C)	T _{max} (°C)
MD 01-2454G	55°31.17N	15°39.08W	747	273cm	0.28	1.3	8.5	6,6	9,5

Tableau 1 : Coordonnées de la carotte MD 01-2454G (latitude, longitude), profondeur et longueur de la carotte, paramètres isotopiques $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau de mer}}$ et $\delta^{13}\text{C}$ du carbone inorganique dissous et température en moyenne annuelle, minimum et maximum de l'eau à ce site.

L'occurrence des coraux dans la carotte a pu être observée par radiographie systématique de chaque tronçon à l'aide du Scopix en service au laboratoire EPOC (Environnements et Paleo-environnement Océanique) (UMR 5805) de l'Université de Bordeaux I (Van Rooij et al. 2002) (figure 2)⁵. Ceci a permis de mettre en évidence la présence continue de squelettes coralliens, la plupart présentant des calices de taille suffisante pour permettre des micro-échantillonnages précis.

b) Méthodes

Ce type de carottes contenant à la fois du sédiment et du corail, il a fallu mettre au point une technique d'ouverture des carottes sans déplacer, ni les coraux, ni le sédiment et en préservant l'intégralité de ce dernier.

La première solution proposée consistait à congeler la carotte et la scier en deux longitudinalement. Cette méthode présentant le risque de briser les tests de foraminifères contenus dans le sédiment, une autre technique a dû être mise au point.

La technique choisie consiste à ouvrir la chemise en plastique de la carotte selon une fenêtre de travail suffisamment large pour permettre d'accéder aux coraux et au sédiment, sans que celui-ci se déverse lors de l'ouverture (figure 3). Ce procédé permet donc de prélever les coraux de la carotte en conservant le sédiment intact. Cependant, elle présente l'inconvénient de ne pas laisser d'archive, c'est pourquoi les prélèvements doivent être fait avec d'autant plus de rigueur qu'ils ne laissent pas place à l'erreur.

Le sédiment a d'abord été échantillonné tous les centimètres le long de la carotte afin de s'affranchir des problèmes de mélange pouvant survenir dans des étapes ultérieures, principalement lors du prélèvement des coraux. Ces derniers ont donc ensuite été prélevés

⁵ Voir Annexe Rapport des radiographies des carottes GEOMOUND

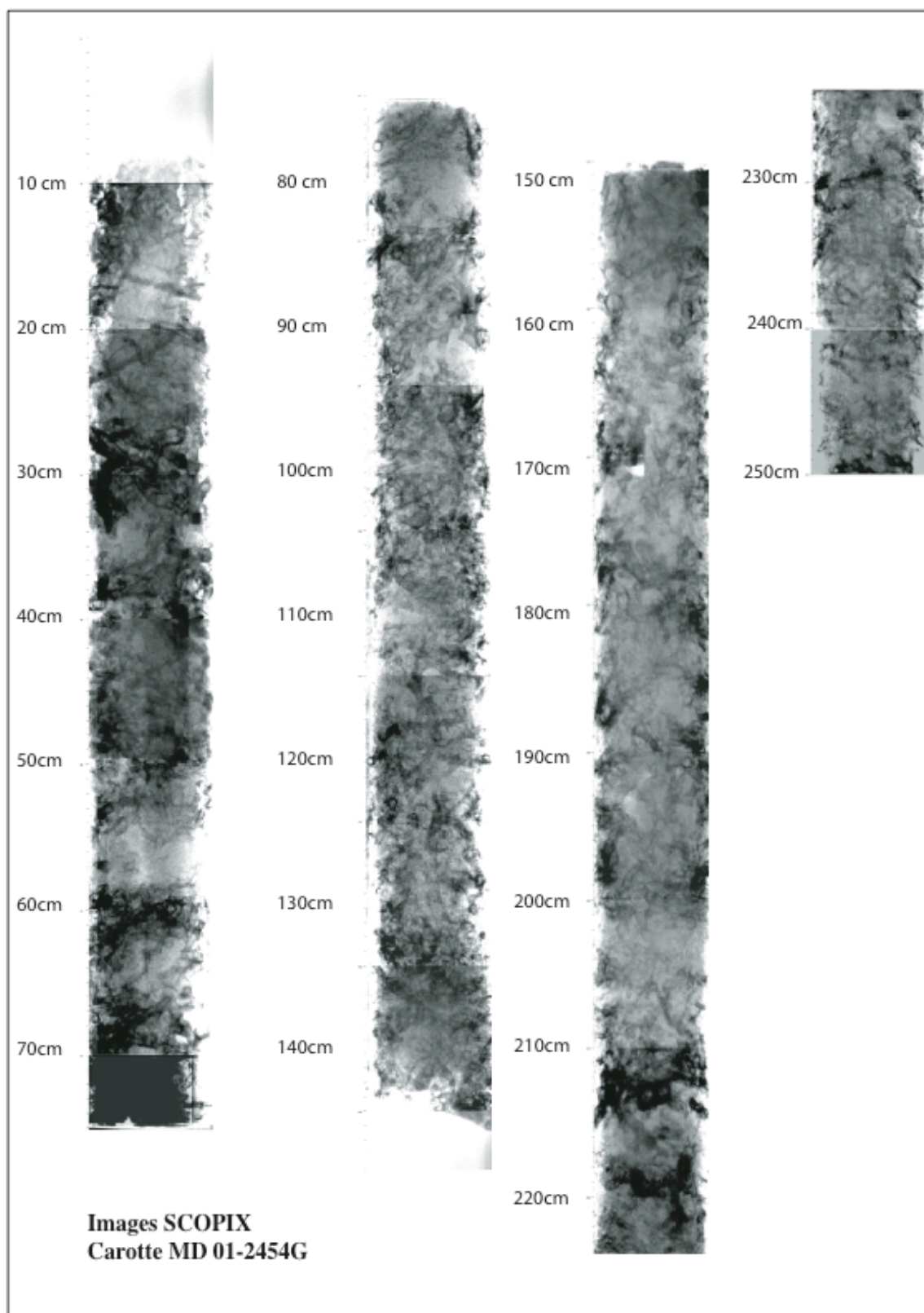


Figure 2 : Images Scopix de la carotte MD 01-2454G. Chaque tronçon a été radiographié par portion de 10cm afin de visualiser le contenu en corail de la carotte.

tous les 10 cm environ le long des 273cm de la carotte. Ils ont été choisis pour leur grande taille principalement, afin de faciliter les micro-échantillonnages.

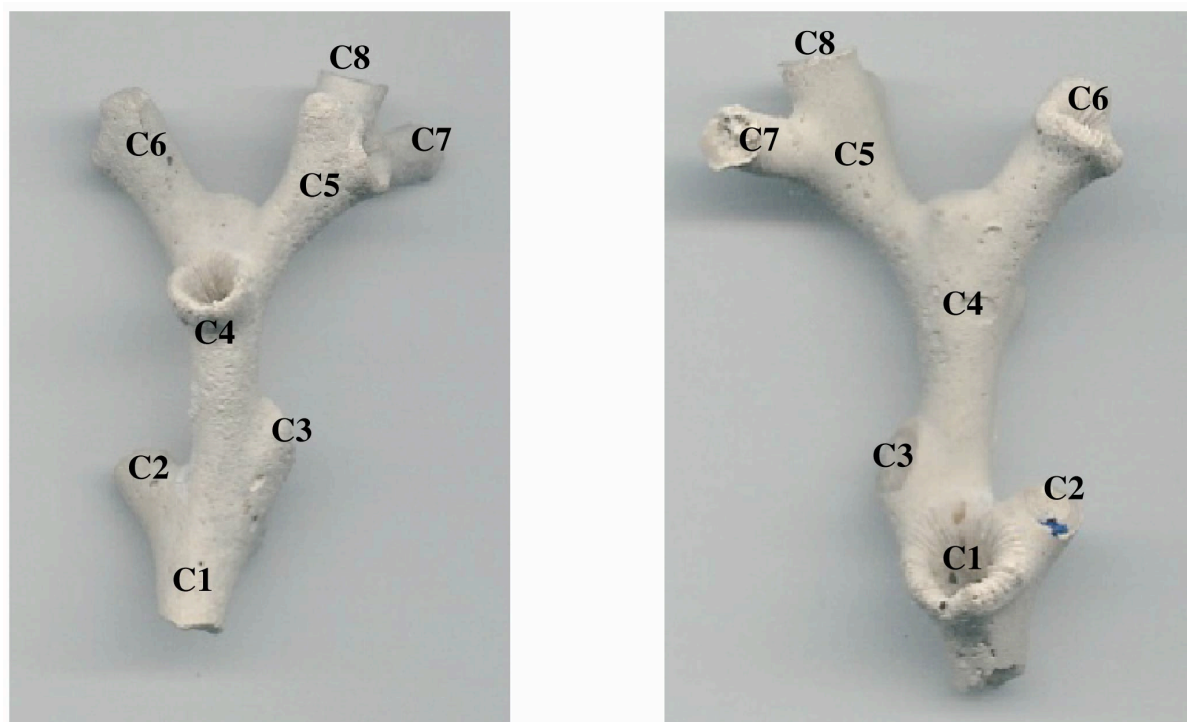


Figure 3 : Tronçon de carotte ouvert selon une fenêtre permettant d'accéder aux coraux et au sédiment sans les déplacer.

Une fois dégagé de son enveloppe sédimentaire, chaque échantillon de corail a été nettoyé à l'eau dé-ionisée en ayant parfois recours aux ultrasons pour déloger le sédiment contenu à l'intérieur des calices. Ils ont ensuite été séchés à l'étuve (45°C pendant 12h).

Les analyses isotopiques et radiochimiques prévues pour ces échantillons étant destructives, un inventaire précis des coraux est nécessaire ; c'est pourquoi chaque corail a été photographié et chaque calice a été numéroté (figure 4).

Le sédiment a été tamisé à 150µm en vue d'analyses isotopiques sur les tests de foraminifères.



Morceau à 85-86cm de la carotte MD 01-2454G

Figure 4 : Exemple de numérotation des calices d'un corail et de son archivage avant manipulation.

3. Le cadre temporel

Plusieurs études ont montré l'aptitude des coraux profonds à être datés de façon absolue et précise par $^{230}\text{Th}/\text{U}^6$ (Lomitschka and Mangini 1999, Cheng et al. 2000). Ainsi, des datations $^{230}\text{Th}/\text{U}$ ont été faites sur les coraux dans un premier temps afin de définir la période de temps

⁶ Voir Synthèse bibliographique B.

couverte par la carotte et pour tester la continuité et la régularité de cette accumulation de corail.

a) Méthodes de datation

Pour chaque corail à dater un calice ou morceau de calice est découpé et après un nettoyage mécanique, l'échantillon est analysé par diffraction X afin de s'assurer de sa composition minéralogique. Celui-ci doit être constitué à 99% d'aragonite pour pouvoir poursuivre la suite des analyses.

Un autre calice ou morceau de calice peut alors servir aux datations. La chimie appliquée sur les coraux a été simplifiée au maximum afin de minimiser les pertes et les contaminations, elle est décrite dans la Fiche Technique Datations en annexe.

b) Âges des coraux

Les résultats sont donnés avec leur barres d'erreur à 2σ , ainsi que les concentrations en U et en Th et le rapport isotopique de l'eau de mer (tableau 2). Une partie de ces résultats sont publiés dans Frank et al. (2005).

Les concentrations en U sont importantes et assez variables d'un échantillon à l'autre comme l'ont observé Lomitschka et Mangini (1999) et Cheng et al. (2000) sur une autre espèce de corail profond : *Desmophyllum cristagalli*. De plus, des études récentes ont montré une forte variabilité des rapports U/Ca en fonction des micro-structures du corail (Montagna et al. 2005). Nos résultats sont donc en accord avec les observations récentes.

Compte tenu de leurs barres d'erreur, les rapports initiaux $\delta^{234}\text{U}$ sont proches des rapports de l'eau de mer qui sont compris entre 146,6‰ (Robinson et al. 2004) et 149,6‰ (Delhange et al. 2002), montrant ainsi que le système est bien resté fermé (figure 5).

Par ailleurs, les faibles concentrations en ^{232}Th confirment que la contribution de ^{230}Th et ^{232}Th détritiques est négligeable.

profondeur	^{238}U (ppm)	$\delta^{234}\text{U}$ (‰)	^{232}Th (ppm)	$[\text{}^{230}\text{Th}/\text{}^{232}\text{Th}]$	initial $\delta^{234}\text{U}$	$^{230}\text{Th}/\text{U}$ age corrigé ans cal. BP
0 cm vivant (P1)	4,019	145±4	0,0001	28,0	145±4	-34±6
0 cm Top	3,445	142±3	0,0031	26,7	142±3	417±140
7-9 cm	4,304	148±5	0,0014	96	148±5	840±89
20-22 cm	4,848	141±5	0,0024	85,0	142±5	1120±82
30-31cm	4,811	145±2	0,0035	74,1	146±2	1438±102
85-86 cm C7	3,789	154±3	0,0071	66,9	155±3	3330±295
85-86 cm c6	4,105	140±2	0,0100	50,4	142±2	3117±326
90cm	4,581	144±4	0,0057	94,1	146±4	3282±238
100 cm	4,440	145±3	0,0017	296	146±5	3526±92
113-117cm	4,012	147,7±5	0,0029	171	149±5	3614±130
120-122cm	4,452	146±2	0,0001	3501	148±2	3858±28
138-140 cm	3,727	144±3	0,0008	770	146±3	4979±78
143-145cm	3,934	152±3	0,0006	963,1	154±3	4863±42
150 cm	3,378	149±3	0,0007	805	151±3	5049±62
175-180cm	3,964	144±3	0,0004	1939	146±3	5650±39
210-217 cm	4,080	151±5	0,0008	1174	154±5	7693±72
247 cm	4,986	144±3	0,0318	52	148±3	8372±857
273 cm	4,236	145±3	0,0037	339	149±3	9378±160

Tableau 2 : Résultats des datations $^{230}\text{Th}/\text{U}$ et ^{14}C sur les coraux en fonction de leur profondeur dans la carotte ; concentration en ^{238}U en ppm, $\delta^{234}\text{U}$ dans l'échantillon concentration de ^{232}Th , rapport d'activité $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$, $\delta^{234}\text{U}$ initial calculé, âge $^{230}\text{Th}/\text{U}$ calculé, corrigé de l'excès de ^{230}Th venant de l'eau de mer et âge ^{14}C .

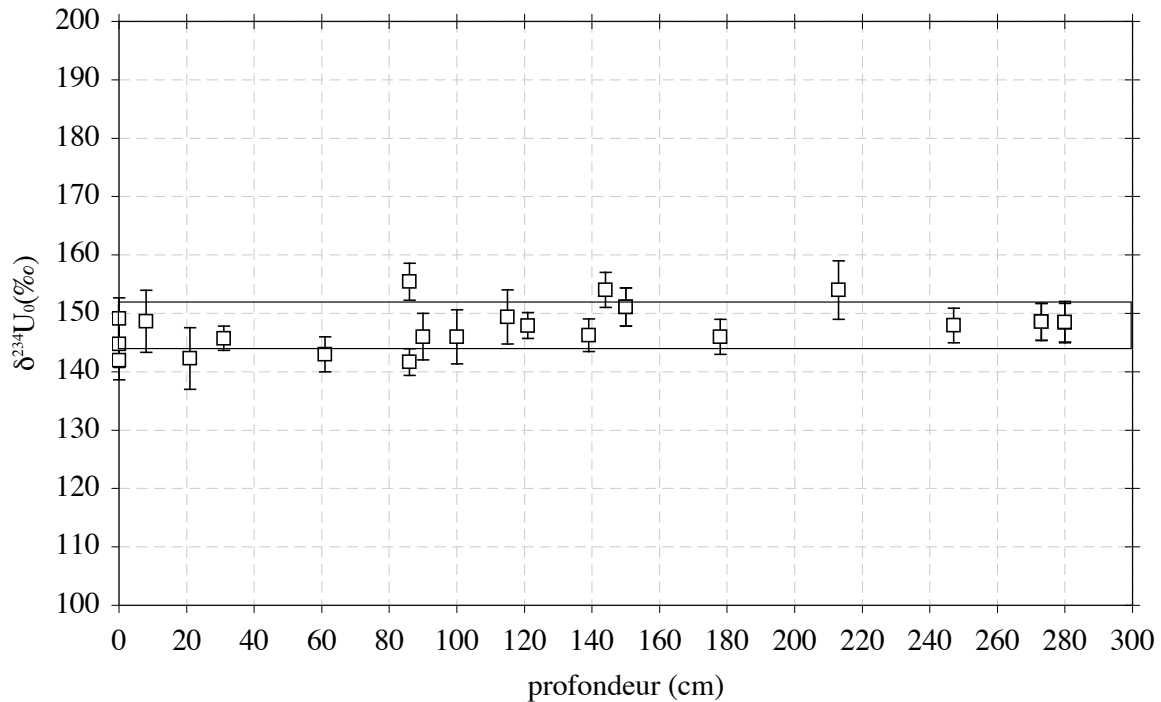


Figure 5 : $\delta^{234}\text{U}$ initial calculé, en fonction de la profondeur du corail dans la carotte. Compte tenu de leur barres d'erreur tous les points calculés restent dans la gamme des valeurs mesurées pour les eaux de sub-surface à intermédiaire de l'Atlantique nord (délimitée par les deux lignes horizontales).

On remarque que la gamme de variation des rapports d'activité [$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$] dépasse la gamme de variation pour les eaux Atlantiques Nord entre 500 et 1000m de profondeur (entre 6 (Moran et al. 1995) et 14 (Vogler et al. 1998)) (tableau 2). Cela signifie que lors de la fermeture du système isotopique (c'est à dire lors de la formation du carbonate), le carbonate a emprisonné du ^{230}Th venant directement de l'eau de mer. Après la fermeture du système ce ^{230}Th a diminué alors que l'Uranium compris dans le corail en produisait d'autre. Par conséquent, les âges $^{230}\text{Th}/\text{U}$ doivent être corrigés de cet excès de ^{230}Th venant de l'eau de mer.

Les âges absolus ainsi calculés montrent que la carotte couvre bien l'Holocène depuis nos jours jusqu'à 10 000 ans environ. L'ensemble des datations est cohérent avec la profondeur dans la carotte et compte tenu des incertitudes il n'y a pas d'inversion d'âge pour les coraux analysés. Au premier ordre le taux d'accumulation des coraux est constant et de l'ordre de 28cm/ka (figure 6). Cependant, la distance entre les coraux analysés n'étant pas régulière, on peut aussi supposer des épisodes de croissance rapide (entre 7000 et 9000 ans, 5000 et 5700

ans, 3000 et 4000 ans et 800 et 1050ans) entrecoupées de périodes durant lesquelles les coraux ne se développerait pas ou très lentement. L'hypothèse la plus simple étant la première, j'ai supposé un taux d'accumulation constant sur toute la carotte.

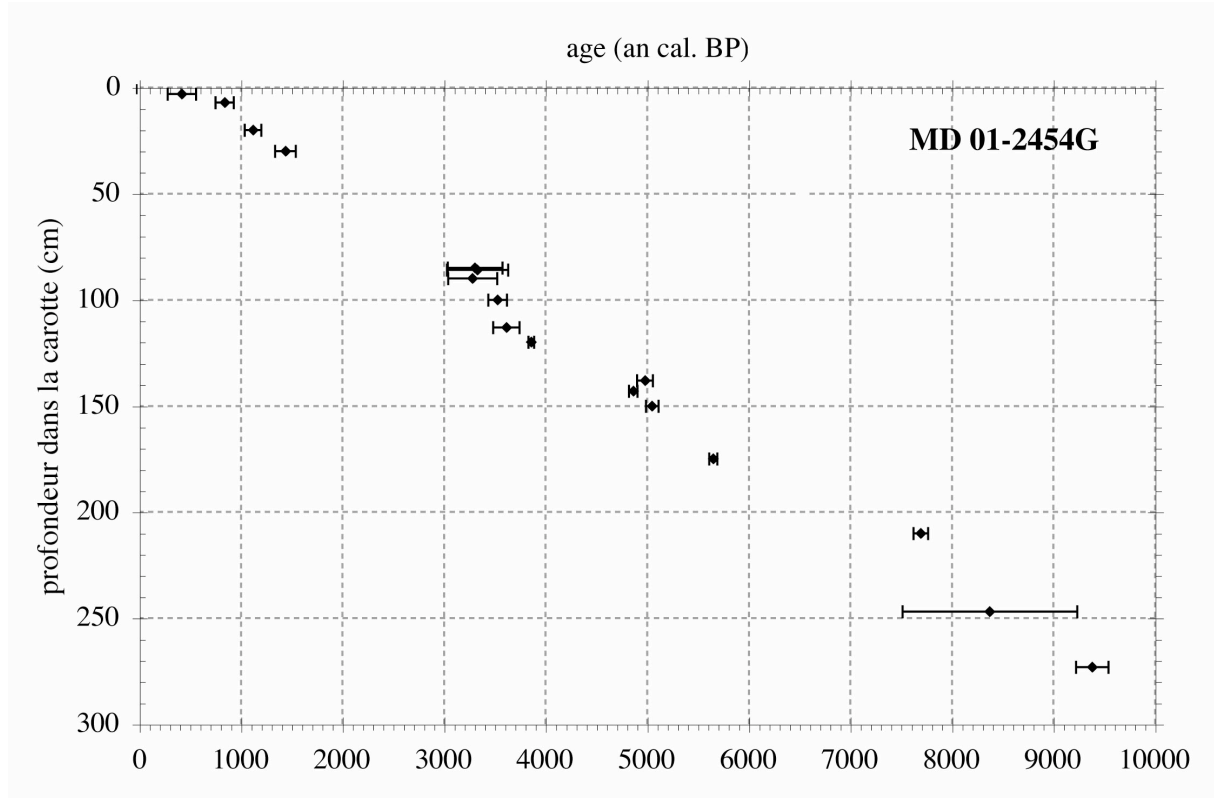


Figure 6 : Ages $^{230}\text{Th}/\text{U}$ calculés et corrigés de l'excès de ^{230}Th venant de l'eau de mer, en fonction de la profondeur des coraux dans la carotte.

c) Échelle d'âge

Grâce à ces datations, une échelle d'âge peut être établie pour les coraux de la carotte. En appliquant une corrélation linéaire, le logiciel Analysérie (Paillard et al. 1996) permet ainsi d'associer un âge à chaque profondeur de la carotte d'où provient chaque corail (tableau 3).

Age (ans) Cal BP	Profondeur (cm)	Age (ans) Cal BP	Profondeur (cm)
-34	0	4294	127
117	1	4481	130
269	2	4979	138
420	3	4863	143
525	4	5049	150
840	7	5097	152
1120	20	5289	160
1440	30	5506	169
1779	40	5650	175
2119	50	5942	180
2458	60	6642	192
2797	70	7343	204
3306	85	7693	210
3330	86	7877	220
3282	90	8042	229
3331	92	8225	239
3526	100	8411	248
3614	113	8527	251
3858	120	9380	273

Tableau 3 : Extrapolation de l'âge des coraux en fonction de leur profondeur dans la carotte MD 01-2454G d'après les datations $^{230}\text{Th}/\text{U}$, suivant le logiciel Analyserie (Paillard et al. 1996)

4. Les analyses isotopiques des coraux

Les coraux extraits de la carotte et nettoyés ont été préparés selon la méthode exposée dans la Fiche Technique « Echantillonnage des coraux »⁷ en vue d'un micro-échantillonnage. Les résultats des analyses isotopiques des micro-échantillons de corail ont ensuite permis d'appliquer la méthode développée dans le chapitre précédent pour retrouver les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ de l'aragonite corallienne à l'équilibre isotopique ($\delta^{18}\text{O}_i$)⁸ (tableau 4)

La valeur de $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ choisie pour chaque échantillon correspond à la valeur moyenne des $\delta^{13}\text{C}$ mesurés sur les *Planulina arimenensis* (Duplessy et al. , 1988) de la carotte.

⁷ Voir Annexes

⁸ Voir Chapitre I.

Profondeur (cm)	Calice	Pente	Ordonnée à l'Origine	R ²	$\delta^{18}\text{O}_i$	$\delta^{18}\text{O}_i$ calcite	age (ans) cal BP
0	C7b(a)	0,39±0,02	3,14±0,04	0,99	3,67±0,09	2,87±0,09	-34
0	C7b(b)	0,42±0,02	2,99±0,05	0,97	3,56±0,14	2,76±0,14	-34
0	C7b(c')	0,43±0,02	2,75±0,07	0,99	3,33±0,16	2,53±0,16	-34
0	C7b(c)	0,44±0,01	2,93±0,04	0,99	3,52±0,10	2,72±0,10	-34
1	C5a	0,41±0,01	2,44±0,04	0,99	2,99±0,06	2,19±0,06	117
1	macro	0,34±0,02	2,57±0,04	0,97	3,03±0,10	2,23±0,10	117
2	C3b	0,38±0,03	2,76±0,05	0,96	3,27±0,18	2,47±0,18	269
3	C2a	0,43±0,02	2,81±0,04	0,99	3,39±0,09	2,59±0,09	420
4	c1(a)	0,42±0,01	2,58±0,04	0,98	3,15±0,11	2,35±0,11	525
4	c1(b)	0,44±0,03	2,51±0,07	0,95	3,10±0,14	2,30±0,14	525
7	-	0,42±0,05	2,27±0,14	0,94	2,84±0,21	2,04±0,21	840
20	-	0,58±0,04	2,91±0,16	0,99	3,69±0,09	2,89±0,09	1120
30	C3b	0,41±0,03	2,87±0,03	0,99	3,42±0,08	2,62±0,08	1440
40	C1	0,42±0,01	2,16±0,03	0,99	2,73±0,08	1,93±0,08	1779
50	-	0,42±0,01	1,86±0,02	0,99	2,43±0,06	1,63±0,06	2119
60	-	0,44±0,03	2,63±0,20	0,98	3,23±0,07	2,43±0,07	2458
70	C2	0,42±0,05	1,98±0,05	0,98	2,55±0,09	1,75±0,09	2797
85	C8	0,40±0,04	1,95±0,11	0,92	2,49±0,11	1,69±0,11	3306
85	C6	0,40±0,04	1,97±0,13	0,97	2,51±0,12	1,71±0,12	3006
86	C5	0,45±0,03	2,36±0,04	0,99	2,97±0,05	2,17±0,05	3330
86	C2	0,41±0,06	2,00±0,20	0,90	2,55±0,18	1,75±0,18	3330
90	C4	0,44±0,02	2,49±0,08	0,99	3,09±0,09	2,29±0,09	3282
92	C1	0,41±0,05	2,01±0,14	0,93	2,56±0,07	1,76±0,07	3331
100	-	0,40±0,04	2,07±0,08	0,95	2,61±0,08	1,81±0,08	3526
113	-	0,40±0,02	1,80±0,02	0,99	2,34±0,06	1,54±0,06	3614
120	C1	0,41±0,02	2,58±0,03	0,99	3,13±0,08	2,33±0,08	3858
127	base	0,43±0,02	1,78±0,02	0,99	2,36±0,05	1,56±0,05	4294
130	C1	0,37±0,04	2,75±0,07	0,97	3,25±0,11	2,45±0,11	4481
138	C1	0,42±0,02	2,20±0,05	0,99	2,77±0,06	1,97±0,06	4979
143	C3	0,46±0,06	2,74±0,15	0,94	3,36±0,10	2,56±0,10	4863
150	C2	0,52±0,04	3,20±0,24	0,95	3,90±0,08	3,10±0,08	5049
152	C4	0,38±0,04	2,11±0,16	0,97	2,62±0,08	1,82±0,08	5097
160	C6	0,44±0,01	2,14±0,02	0,99	2,73±0,03	1,93±0,03	5289
160	C8	0,39±0,03	2,37±0,06	0,95	2,90±0,16	2,10±0,16	5289
169	-	0,37±0,03	1,86±0,04	0,96	2,36±0,09	1,56±0,09	5506
175	-	0,57±0,04	2,00±0,12	0,96	2,77±0,12	1,97±0,12	5650
180	-	0,47±0,02	1,76±0,05	0,99	2,39±0,10	1,59±0,10	5942
192	-	0,53±0,05	2,34±0,18	0,98	3,06±0,11	2,26±0,11	6642
204	-	0,38±0,02	1,82±0,03	0,99	2,33±0,07	1,53±0,07	7343

Profondeur (cm)	Calice	Pente	Ordonnée à l'Origine	R ²	$\delta^{18}\text{O}_i$	$\delta^{18}\text{O}_i$ calcite	age (ans) cal BP
210	C1	0,44±0,02	2,36±0,04	0,99	2,95±0,08	2,15±0,08	7693
210	C1C2Cx	0,34±0,02	2,53±0,04	0,97	2,99±0,07	2,19±0,07	7693
220	-	0,45±0,04	1,73±0,03	0,94	2,34±0,08	1,54±0,08	7877
229	B1	0,51±0,03	2,53±0,05	0,97	3,22±0,08	2,42±0,08	8042
239	-	0,44±0,03	1,91±0,06	0,97	2,50±0,10	1,70±0,1	8225
248	-	0,41±0,05	2,03±0,04	0,93	2,58±0,11	1,78±0,11	8411
251	-	0,47±0,02	2,25±0,07	0,99	2,88±0,05	2,08±0,05	8527
273	M2	0,29±0,06	2,63±0,11	0,77	3,03±0,26	2,23±0,26	9380

Tableau 4 : Résultats des analyses isotopiques des coraux de la 54G ; profondeur dans la carotte, no du calice échantillonné, pente et ordonnée à l'origine de la droite de régression linéaire $\delta^{18}\text{O}/\delta^{13}\text{C}$, coefficient de corrélation, $\delta^{18}\text{O}$ à l'équilibre isotopique calculé (‰PDB), $\delta^{18}\text{O}$ à l'équilibre isotopique ramené en équivalent calcite, âge estimé grâce à l'échelle d'âge.

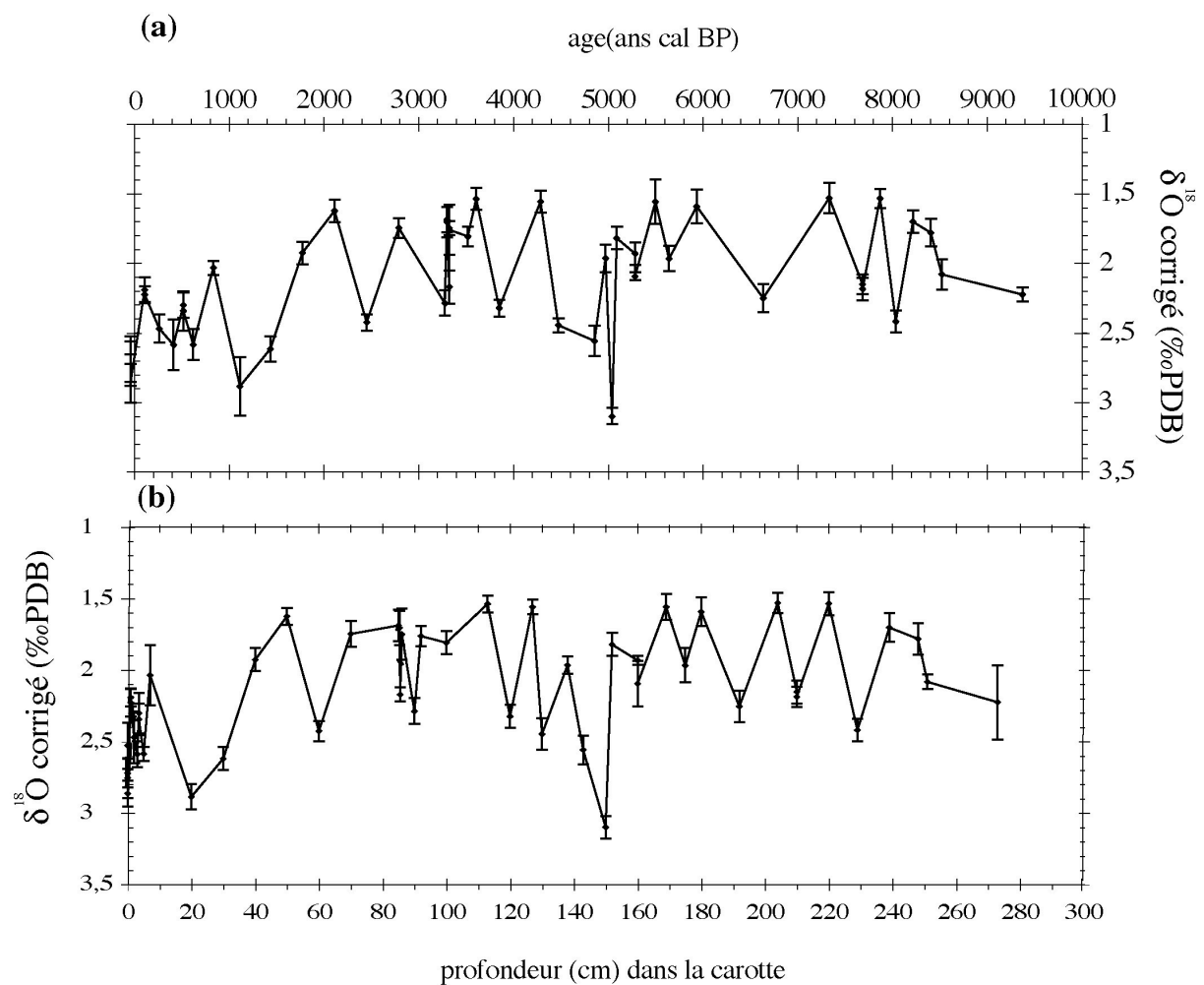
a) Correction du fractionnement isotopique aragonite/calcite

En vue d'une comparaison avec les résultats des mesures isotopiques sur les foraminifères benthiques de la carotte, les valeurs de $\delta^{18}\text{O}_i$ ont été converties en équivalent calcite en les corrigeant du fractionnement aragonite/calcite.

Ce coefficient de fractionnement peut être calculé de manière indirecte (Tarutani et al. 1969 ; Grossman et Ku, 1986 ; Patterson et al., 1993 ; Barrera et al ; 1994 ; Thorrold et al. 1997 ; Zheng et al. 1997 ; Böhm et al. 2000 ; Zhou et la. 2003). D'une publication à l'autre ce coefficient varie de 0,6‰ (Tarutani et al. 1969, à 25°C) à 0,91‰ (Grossman et Ku, 1986, à 8,5°C). Dans leur papier, Böhm et al. 2000, ont fait une synthèse de toutes ces études et rassemblent du matériel aragonitique de diverses origines (éponges, foraminifères, mollusques). Finalement, ils ont abouti à un coefficient de fractionnement isotopique d'environ 0,8‰ (aragonite-calcite) entre 3 et 28°C. C'est ce coefficient de fractionnement isotopique que nous avons choisi d'appliquer. (tableau 4)

b) Variations isotopiques des coraux sur l'Holocène

Grâce à l'échelle d'âge et à la méthode de Smith et al. (2000), les variations du $\delta^{18}\text{O}$ à l'équilibre isotopique des coraux peuvent être représentées en fonction de l'âge des coraux et être comparées aux signaux isotopiques des foraminifères. Compte tenu du nombre de données et de l'échelle d'âge le signal isotopique obtenu a une résolution temporelle allant de la centaine d'années au millénaire. (figures 7)



Figures 7 : Valeurs $\delta^{18}\text{O}_i$ à l'équilibre isotopique avec l'eau de mer calculée à partir de la composition isotopique des coraux de la carotte MD 01-2454G et converties en équivalent calcite, en fonction de l'âge des coraux estimés par datations $^{230}\text{Th}/\text{U}$ (a), en fonction de la profondeur dans la carotte (b).

Les valeurs $\delta^{18}\text{O}_i$ varient entre 1,56‰ et 3,10‰ sur toute la carotte, avec une valeur moyenne de 2,13‰ (figures 7).

Ce signal montre de larges variations qui contrastent fortement avec la représentation habituelle de l'Holocène en tant que période sans grand changement hydrographique. Des éléments de comparaison ont été recherchés afin d'interpréter ces variations.

5. Comparaison de l'enregistrement isotopique des coraux à celui des foraminifères de la carotte MD 01-2454G

La composition isotopique C et O des foraminifères benthiques et planctoniques de la carotte a été analysée dans le but de confronter ces résultats aux résultats isotopiques des coraux.

a) Procédure

Les mesures isotopiques ont été faites tous les centimètres sur des tests de *Planulina arimenensis* (foraminifères benthiques) et *Globigerina bulloides* (foraminifères planctoniques) prélevés dans la fraction 250-315µm du sédiment tamisé. Les foraminifères sont lavés au méthanol et aux ultra-sons afin d'enlever les particules détritiques. La matière organique résiduelle est brûlée par grillage sous vide à 350°C pendant 45 minutes (Duplessy et al., 1986). Les mesures isotopiques sont ensuite effectuées sur un spectromètre de masse de type Δ^+ et ont une reproductibilité externe de $\pm 0,07\text{‰}$ en $\delta^{18}\text{O}$ et $\pm 0,05\text{‰}$ en $\delta^{13}\text{C}$.

b) Signal isotopique des foraminifères

Les valeurs $\delta^{18}\text{O}$ des *Planulina arimenensis* ont été corrigées du fractionnement biologique propre à cette espèce (0,64‰) (Duplessy et al. 1984) pour ramener les valeurs à l'équilibre isotopique. Ces dernières varient de 1,93‰ à 2,66‰, avec une valeur moyenne de 2,35‰ (figure 8), cohérente avec le $\delta^{18}\text{O}$ d'une calcite précipitée à l'équilibre isotopique avec l'eau de mer à 747m de profondeur estimé à 2,2‰PDB à 8,5°C (d'après l'équation des paléotempératures de Shackleton, 1974 ;

$$T = 16,9 - 4,38.(\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{eau}}) + 0,1[(\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{eau}})]^2$$

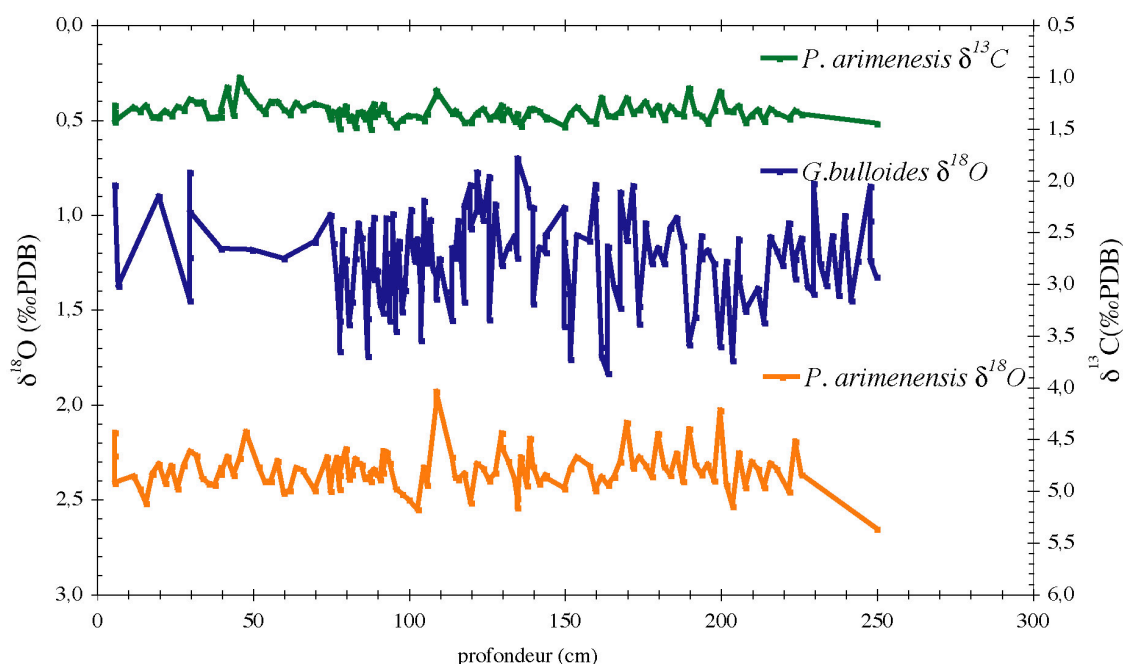


Figure 8 : Variations des valeurs $\delta^{18}\text{O}$ des foraminifères planctoniques (*G. bulloides*) et benthiques (*P. arimenensis*) de la carotte MD 01-2454G en fonction de la profondeur dans la carotte. Les valeurs isotopiques des *P. arimenensis* ont été ramenées à l'équilibre isotopique avec l'eau de mer (correction de 0,64‰).

Les valeurs $\delta^{18}\text{O}$ des *G. bulloides* sont supposées être à l'équilibre isotopique avec l'eau de mer (Duplessy et al. 1991) et elles varient de 0,70‰ à 1,84‰, avec une moyenne de 1,23‰PDB (figure 8), cohérente avec le $\delta^{18}\text{O}$ d'une calcite précipitée à l'équilibre isotopique avec l'eau de surface estimée à 1,2‰PDB à 12°C (données LEVITUS 94).

Le $\delta^{13}\text{C}$ des *P. arimenensis* est représentatif du $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ (Duplessy et al. 1988) et varie de 1,10‰ à 1,51‰ avec une moyenne de 1,35‰; c'est d'ailleurs la valeur moyenne de ces points qui a permis de déterminer les $\delta^{18}\text{O}_i$ à l'équilibre isotopique avec l'eau des coraux car les variations du $\delta^{13}\text{C}$ des *P. arimenensis* étant négligeables au long de la carotte, leur prise en compte ne modifie pas les valeurs de $\delta^{18}\text{O}_i$ des coraux.

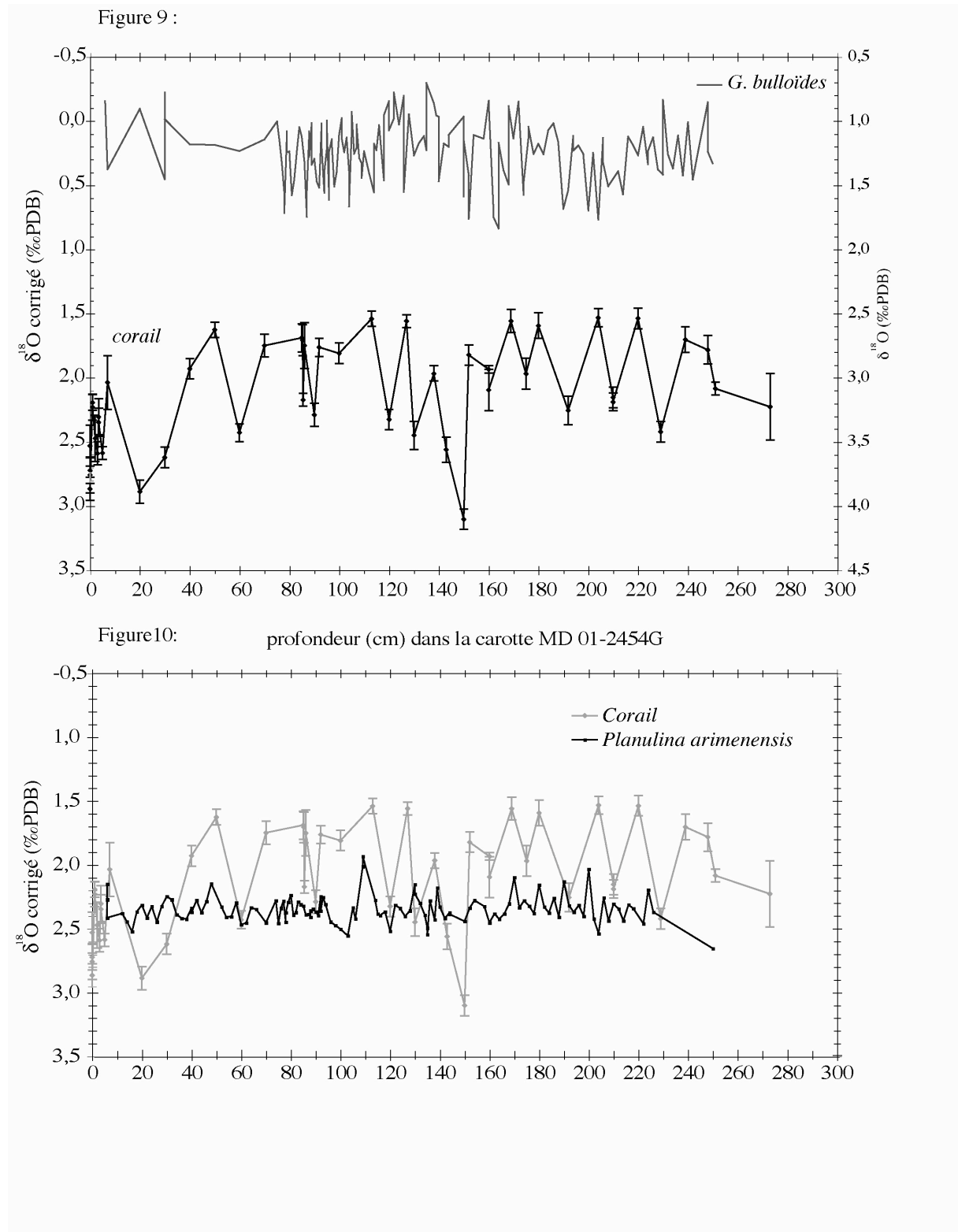


Figure 9 : Comparaison des $\delta^{18}\text{O}_i$ des coraux profonds, convertis en équivalent calcite, avec l'enregistrement isotopique ($\delta^{18}\text{O}$) des foraminifères planctoniques (*G. bulloides*).

Figure 10 : Comparaison des $\delta^{18}\text{O}_i$ des coraux profonds, convertis en équivalent calcite, avec l'enregistrement isotopique ($\delta^{18}\text{O}$) des foraminifères benthiques (*P. arimenensis*) corrigé du fractionnement biologique de 0,64‰.

Alors que les valeurs $\delta^{18}\text{O}$ moyennes des *P. arimenensis* et des coraux sont en bon accord, les coraux montrent de très larges variations que n'enregistrent pas les foraminifères (figure 9 et 10). En effet, que ce soit en oxygène ou en carbone, les rapports isotopiques des foraminifères benthiques et planctoniques de la carotte ne varient pas de manière significative (figures 9 et 10).

Cinq niveaux de *G. bulloides* ont été datés par AMS ^{14}C (chez BETA ANALYTIC Inc. Miami, USA), dans le but d'établir une échelle d'âge pour les foraminifères (tableau 5). Si on compare les signaux des foraminifères avec celui des coraux en fonction de leur échelle d'âge respective, aucune corrélation évidente n'apparaît entre les deux signaux, ni avec les *G. bulloides*, ni avec les *P. arimenensis* (figures 11 et 12).

Profondeur(cm)	âge (ans cal.BP)
30	2725±45
60	4035±115
89	5310±80
150	5575±65
214	7735±75

Tableau 5: Datations ^{14}C converties en âges calibrés BP pour les *G. bulloides* de la carotte MD 01-2454G.

Figure 11: (page suivante) Comparaison des $\delta^{18}\text{O}_i$ des coraux profonds, corrigés du fractionnement, convertis en équivalent calcite, avec l'enregistrement isotopique ($\delta^{18}\text{O}$) des foraminifères planctoniques (*G. bulloides*) en fonction de l'âge extrapolé à partir des datations $^{230}\text{Th}/\text{U}$ des coraux et ^{14}C des *G. bulloides*.

Figure 11 :

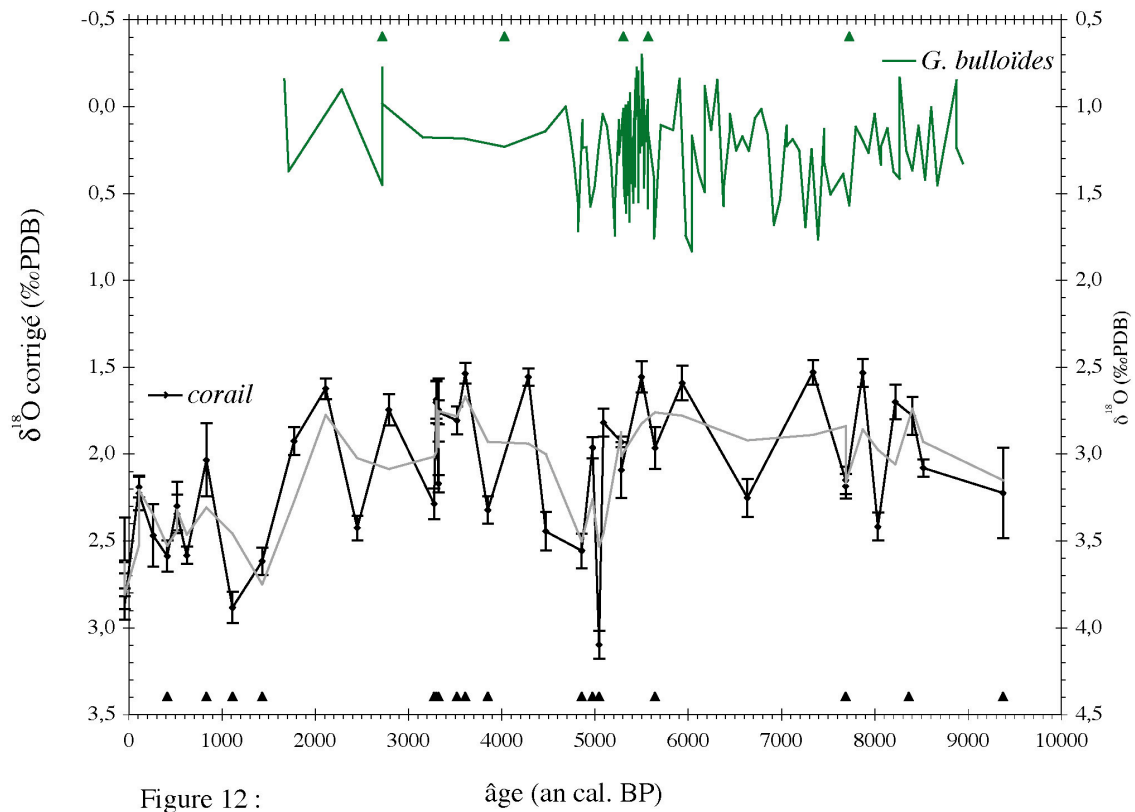


Figure 12 :

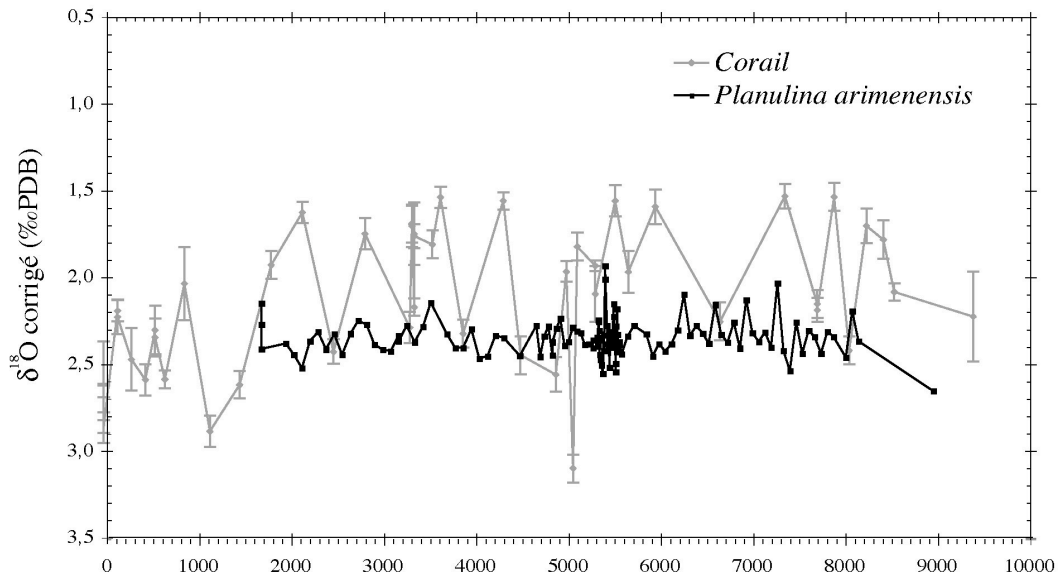


Figure 12 : Comparaison des $\delta^{18}\text{O}_i$ des coraux profonds, corrigés du fractionnement, convertis en équivalent calcite, avec l'enregistrement isotopique ($\delta^{18}\text{O}$) des foraminifères benthiques (*P. arimenensis*) corrigé du fractionnement biologique de 0,64‰, en fonction de l'âge extrapolé à partir des datations $^{230}\text{Th}/\text{U}$ des coraux et ^{14}C des *G. bulloides*.

Sur les 200 premiers cm les *G. bulloides* sont plus âgés d'environ 1000 à 2000 ans que les coraux (figure 13). Pour expliquer cet écart d'âge on peut envisager deux hypothèses : soit des coraux plus jeunes sont descendu par gravité dans du sédiment plus ancien en entraînant du matériel sédimentaire dans leur chute ; soit des arrivées ponctuelles de sédiments venant du talus continental sont venues recouvrir la base des coraux. Ceci expliquerait alors les faibles variations isotopiques vues par les *P. arimenensis* et les *G. bulloides* par rapport au variations isotopiques des coraux. Le signal des foraminifères correspondrait donc à un signal moyenné et peut-être allochtone en raison des forts courants présents dans cette région.

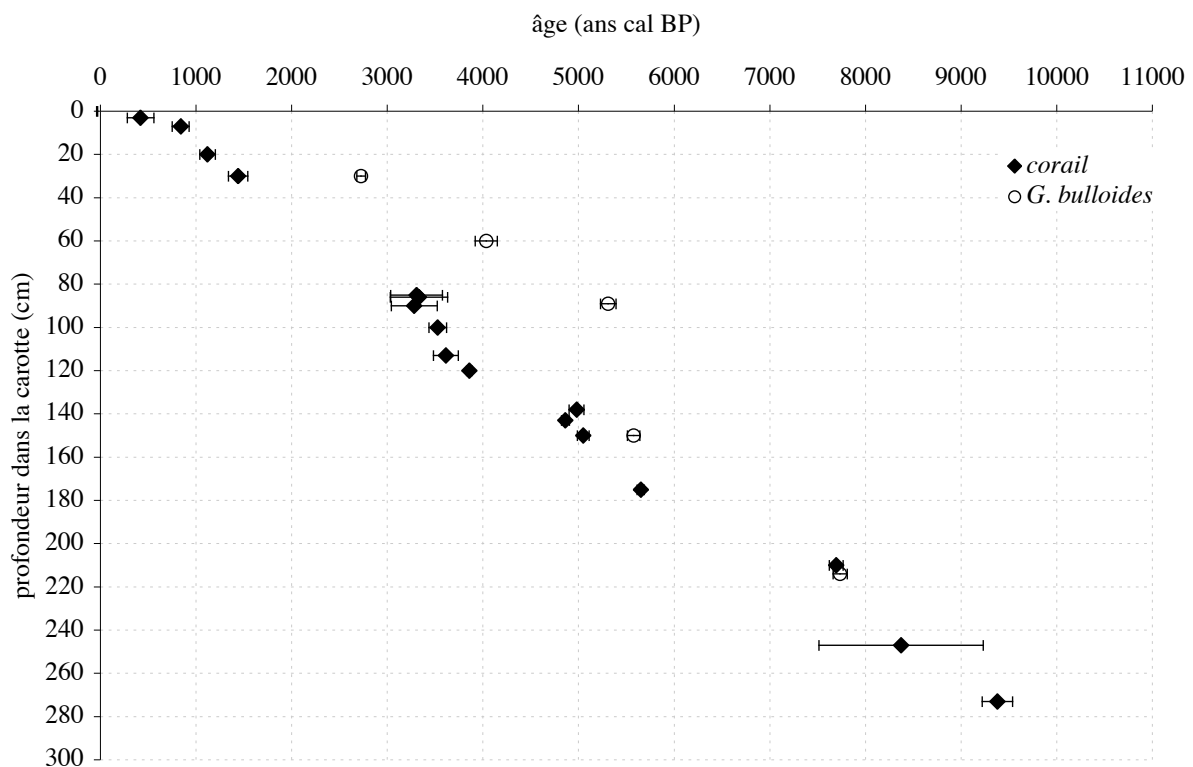


Figure 13 : Age des foraminifères planctoniques *G. bulloides* en fonction de l'âge des coraux à la même profondeur dans la carotte MD 01-2454G.

En conséquence, l'enregistrement isotopique des foraminifères sur les monts semble peu exploitable pour ces carottes et dans cette région en général ; il doit être pris avec beaucoup de précautions.

6. Variabilité décennale récente

L'importante variabilité de l'enregistrement isotopique issu des coraux se traduit principalement sous forme d'oscillations d'amplitude environ 1‰. Ces variations et cette amplitude observées sur les derniers 10 000 ans se retrouvent aussi à l'échelle de quelques dizaines d'années, dans les résultats isotopiques des différents calices du corail prélevé vivant au sommet de la carotte MD 01-2454G⁹. la variabilité de ce signal isotopique se traduit en terme de température grâce à la méthode de Smith et al. (2000) et en faisant la double hypothèse que ni le $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, ni le $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer n'ont variés considérablement sur cette période. Si cette hypothèse est vérifiée alors les oscillations observées correspondent à des changements de température de l'ordre de 3 à 4°C.

De tels changements de température ont effectivement été enregistrés sur les vingt dernières années pour ce site, entre 700 et 800 m de profondeur (données ARGO, World Ocean Database 2001 et Woce Hydrographic Program Office) (figure 14). Ces résultats mettent en évidence la variabilité annuelle à décennale des eaux de sub-surface à intermédiaires dans le chenal de Rockall.

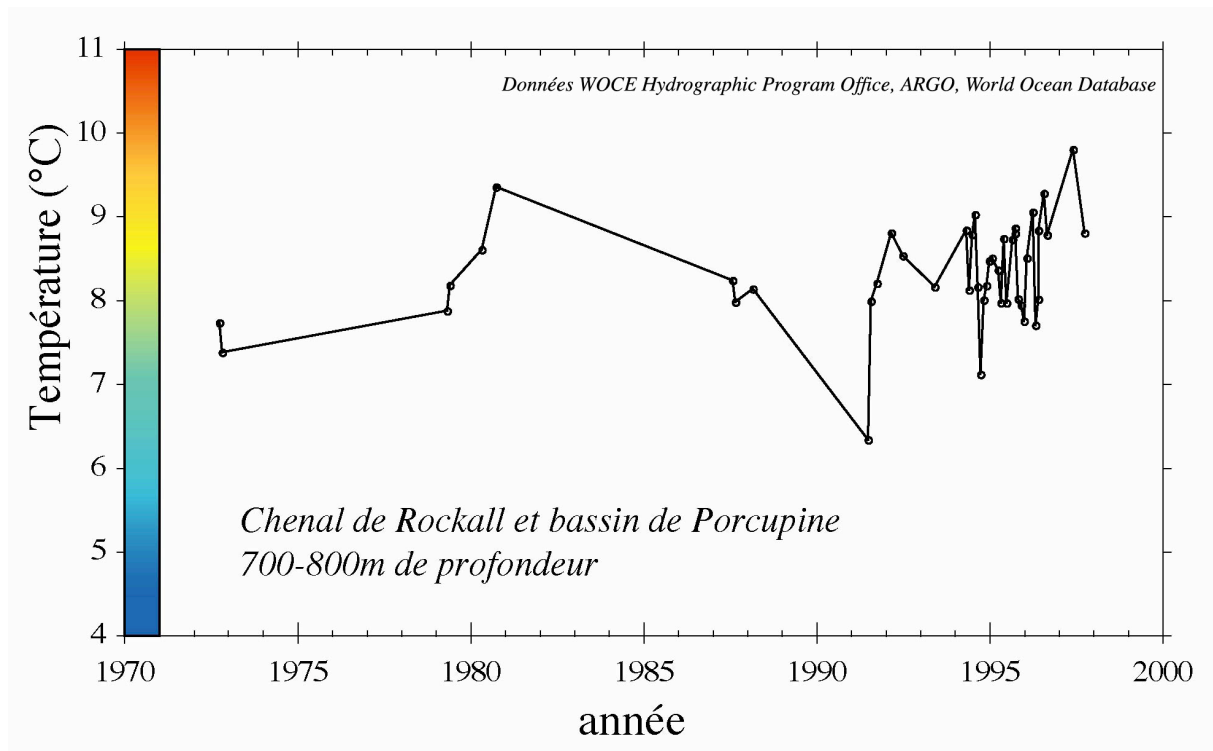


Figure 14 : Mesures de température entre 700 et 800 m de profondeur dans les bassins de Rockall et de Porcupine sur les trente dernières années. Compilation des bases de données ARGO, World Ocean Database, Woce Hydrographic Program Office.

⁹ Voir Chapitre I.

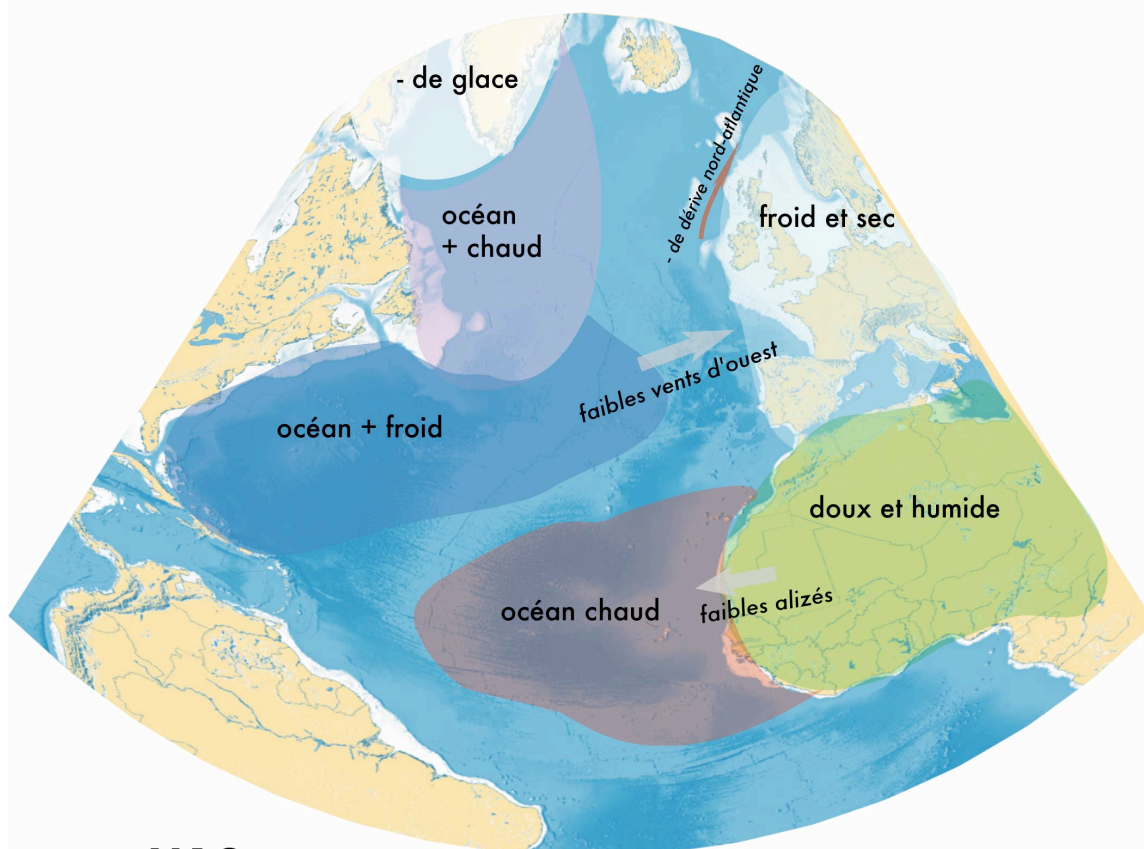
a) L'oscillation nord Atlantique

Bersch et al. (2002) ont exploré cette variabilité rapide des eaux de sub-surface à intermédiaire dans l'Atlantique Nord au cours des années 90. Ils ont ainsi mis en évidence la relation existant entre l'indice d'Oscillation Nord Atlantique (NAO) et les changements de circulation des masses d'eau entre la mer du Labrador et le chenal de Rockall. En effet, lorsque les pressions atmosphériques d'hiver sont plus fortes sur l'Islande que sur les Açores (indice de NAO négatif), les vents d'Ouest (Westerlies) sont plus faibles. Par conséquent, les eaux arctiques ne sont plus déviées vers l'est et laissent la place aux eaux nord-atlantiques plus chaudes (figure 15). Ces modifications de l'hydrologie de surface ont un impact direct sur les masses d'eau sous-jacentes car dans ce cas de figure, on enregistre une prédominance de la composante MOW par rapport à la composante LSW au niveau de Rockall (figure 16). En particulier au cours des années 1996 et 1997 où on observe une anomalie de salinité et de température dans le bassin d'Islande et, au contraire une accumulation des eaux sub-arctiques à l'est du bassin de Terre-Neuve (Bersch 2002). Ceci atteste d'une contraction de la gire sub-polaire et d'un déplacement du front polaire vers le Sud Ouest.

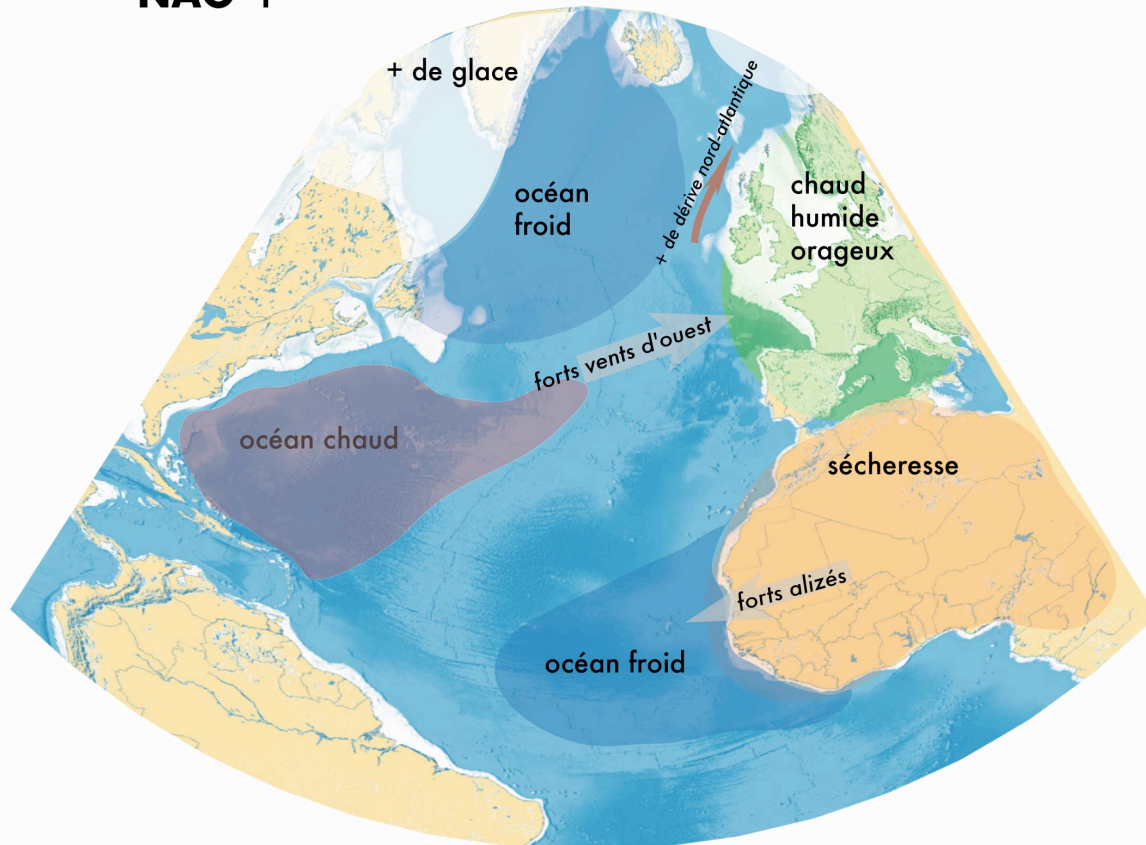
Lorsque les eaux du Labrador sont prédominantes dans le chenal de Rockall les coraux se développent dans des eaux plus froides et moins salées qu'en période de NAO négative où ce sont les eaux méditerranéennes qui dominent. Les valeurs isotopiques $\delta^{18}\text{O}_i$ des coraux ont été reportées en fonction de la température et de la salinité dans le chenal de Rockall sur le graphique proposé par Bersch (2002) (pour homogénéiser les graphiques, les valeurs ont été corrigées du fractionnement aragonite calcite) (figure 17a). La gamme des salinités et des températures rencontrées sur le site de la MD 01-2454G autour de 745m de profondeur est représenté par l'ellipse bleue. Cette représentation montre que les valeurs de $\delta^{18}\text{O}_i$ sont plus sensibles à la température qu'à la salinité. Les $\delta^{18}\text{O}_i$ plus positifs sont associés à une configuration de type NAO positive (comme en 1992). Ceci permet alors d'expliquer les oscillations d'environ 1‰ observées pour le $\delta^{18}\text{O}$ des coraux à l'équilibre : plus l'anomalie de NAO positive est forte plus le $\delta^{18}\text{O}_i$ est grand.

Figure 15 (page suivante) : Illustration des configurations NAO + et NAO – et de leur conséquences sur les précipitations, l'extension de glace de mer et l'intensité des vents.

NAO -



NAO +



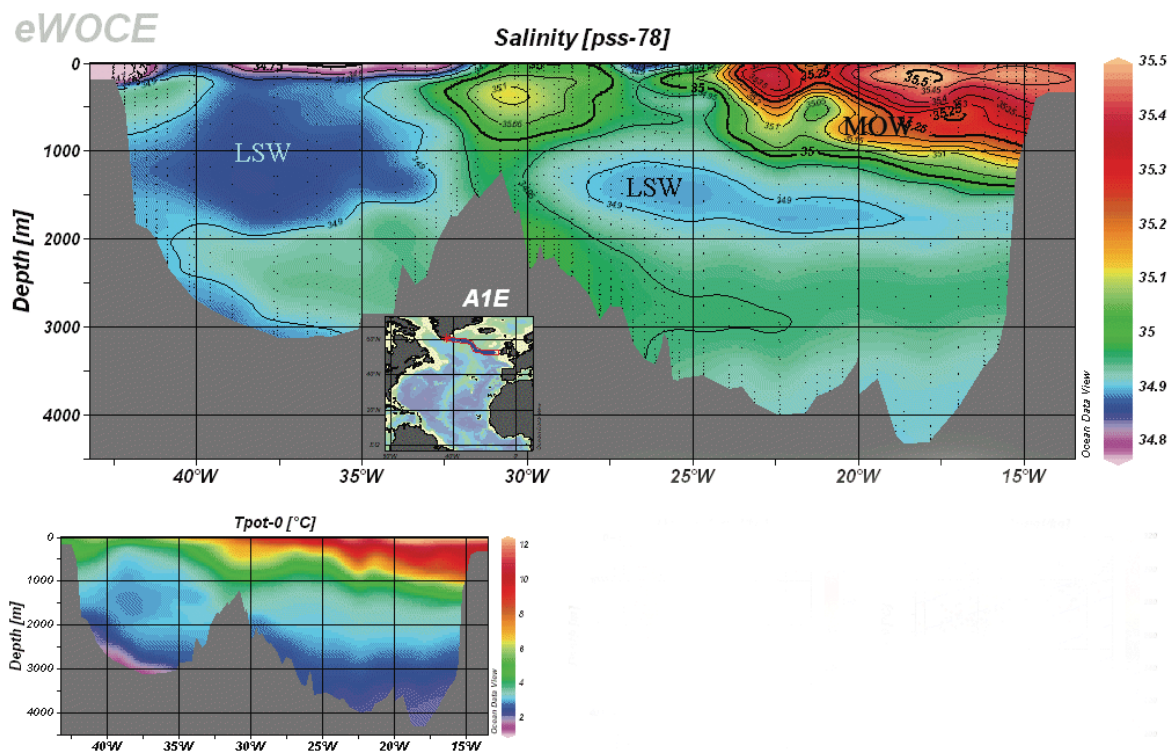


Figure 16 : Profil hydrographique de salinité et température potentielle de l'eau entre 42°W et 13°W entre 50° et 57° N (Données WOCE). Mise en évidence de la compétition entre les deux masses d'eau (Labrador Sea Water (LSW) et Mediterranean Overflow Water (MOW)).

Au contraire, le début des années 70 voit l'intensité des vents reprendre le dessus après une période de NAO négative et cela occasionne une forte convection en mer du Labrador. Cette formation d'eau profonde va se répercuter jusqu'à Rockall en 1990-1991 où on enregistrera des salinités et des températures anormalement faibles (Ellet 1993, Dickson et al.1996). Cette particularité du début des années 90 pour Rockall a déjà été évoquée dans la partie I où nous avons préféré mettre de côté les mesures isotopiques de l'eau faites dans ces conditions extrêmes au profit d'un calcul plus théorique de la valeur $\delta^{18}\text{O}_w$.

Les changements de configuration entre NAO + et NAO- n'affectent pas l'intensité de la circulation thermo-haline, seuls les sites de convection sont modifiés (Bersch 2002).

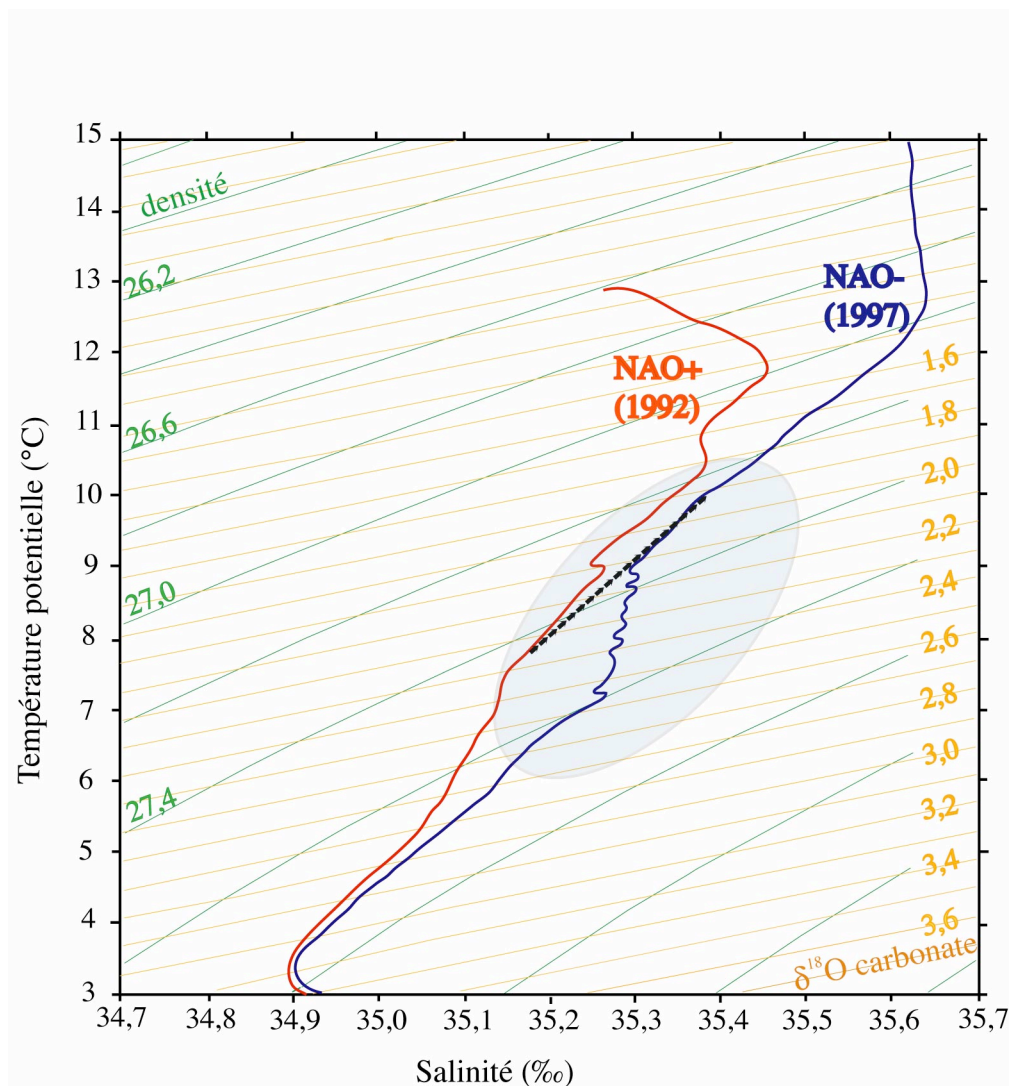


Figure 17 : (a) Diagramme température/salinité montrant les différents profils envisagés en fonction de l'index NAO : NAO positive (comme en 1992) et NAO négative (comme en 1997) (Bersch et al. 2002). Les iso- $\delta^{18}\text{O}_i$ du corail ont été reportés en fonction de la température et de la salinité (ils sont transcrits en équivalent calcite pour homogénéiser les graphiques) Le passage d'une configuration NAO + vers NAO – se fait selon les flèches noires, avec un changement du profil de densité comme le montre la figure (b).

Les petites flèches noires indiquent le passage entre la NAO+ de 1992 et la NAO- de 1997 pour le site de la carotte MD 01-2454G à 745m de profondeur, selon le changement de salinité et densité de l'eau de mer enregistré entre ces deux années (Bersch (2002) et figure 17b). Entre 1992 et 1997, le changement de NAO conduit à un changement de $\delta^{18}\text{O}_i$ d'environ 0,5‰.

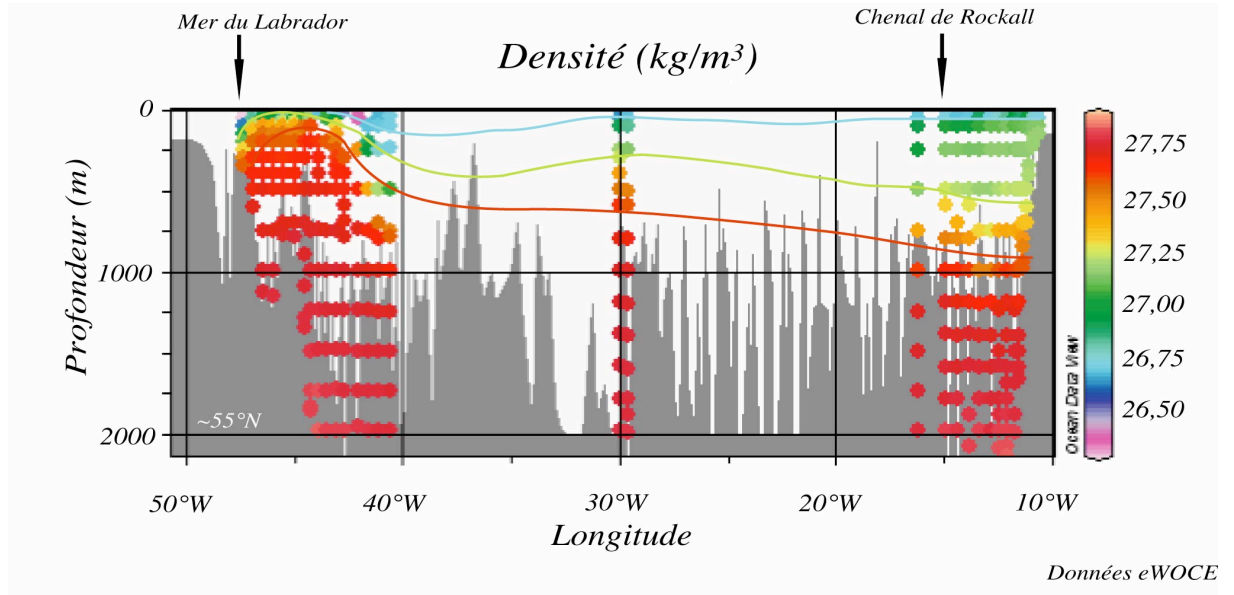


Figure 17: (b) Evolution de la densité de l'eau de mer en fonction de la longitude à 55°N. A 750 m de profondeur, les eaux du Labrador sont plus denses que celles du chenal de Rockall ($\Delta d \approx 0,5$).

b) Impacts sur les valeurs de $\delta^{13}C_{DIC}$

Les valeurs de $\delta^{18}O_i$ varient en fonction de la température et de la salinité de l'eau de mer comme le montre la méthode de Smith et al. (2000) et la figure 17a, mais elles sont aussi dépendantes des valeurs de $\delta^{13}C_{DIC}$ que nous avons considérées constantes jusqu'à présent:

$$(\delta^{18}O_i = a\delta^{13}C_{DIC} + b) \quad (1)$$

Or, la contribution relative des masses d'eau LSW et MOW dans le chenal de Rockall va avoir des conséquences non seulement sur les valeurs de température et de salinité mais aussi sur les valeurs $\delta^{13}C_{DIC}$. La méthode de Smith et al. (2000) met en évidence une relation existant entre la température et le $\delta^{18}O$ de l'eau de mer, et le $\delta^{18}O_i$ du corail :

$$\delta^{18}O_i = \delta^{18}O_w - 0.25T(^{\circ}C) + 4.97 \quad (2)$$

On a donc deux équations ((1) et (2)) et trois inconnues : d'une part $\delta^{13}C_{DIC}$, $\delta^{18}O$ de l'eau de mer, et le $\delta^{18}O_i$ du corail.

Pour la période actuelle, les caractéristiques de température et de salinité de l'eau de mer mesurées permettent de calculer un $\delta^{18}O_i$ théorique en appliquant la relation linéaire existant

entre la température, le $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer et le $\delta^{18}\text{O}_i$ du carbonate constituant le squelette d'un corail (relation de Smith et al., 2000)¹⁰.

D'autre part, les mesures effectuées lors des campagnes GEOSECS (Kroopnick 1980-1985), WOCE et VICOMED (Pierre, 1999), ainsi que les résultats de Duplessy (1972) permettent d'associer aux valeurs $\delta^{18}\text{O}_i$ les valeurs $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ observées actuellement pour les masses d'eau LSW et MOW, le long d'une coupe Nord-Ouest/Sud-Est dans l'Atlantique Nord à environ 750m de profondeur¹¹ (figure 18).

Les valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ des deux masses d'eau présentent une gamme de variation similaire (entre 0,9 et 1,3‰PDB environ), ce paramètre ne permet donc pas de les distinguer. Par contre, la différence de température des deux masses d'eau occasionne un écart important de l'ordre de 2‰ pour le $\delta^{18}\text{O}_i$ calculé pour le carbonate.

Il est à noter que les foraminifères benthiques *Planulina arimenensis* contenus dans la carotte MD 01-2454G présentent des valeurs $\delta^{13}\text{C}$ similaires aux valeurs les plus élevées de cette gamme de variation. Ceci pourrait éventuellement s'expliquer par une préférence des foraminifères pour les eaux les mieux ventilées. Par ailleurs, ce système binaire simple néglige la contribution de l'eau de sub-surface bien ventilée et qui peut intervenir lors des mélanges hivernaux qui ont lieu sur ce site. Si les foraminifères ne se développent que sous l'influence des mélanges hivernaux apportant des eaux bien ventilées, ils ne vont enregistrer qu'un seul type de conditions océaniques. Cela serait une raison possible de l'homogénéité isotopique du signal donné par ces foraminifères: Pour pouvoir tenir compte de cette troisième masse d'eau il faudrait pouvoir analyser une série de coraux sur des profondeurs différentes à ce site.

Dans le cas binaire, les masses d'eau LSW et MOW constituent deux pôles qu'on suppose invariants sur la période Holocène. Les eaux qui baignent les coraux du chenal de Rockall sont considérées comme un mélange de ces deux seules masses d'eau.

On reporte ensuite sur ce diagramme la relation $\delta^{18}\text{O}_i / \delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ propre au corail (voir tableau 3). La variation conjointe de ces paramètres est représentée sur la figure 18.

La position de la droite $\delta^{18}\text{O}_i / \delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ du corail par rapport aux couples ($\delta^{18}\text{O}_i$; $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$) qui caractérise les masses d'eau permet de résoudre le problème des deux équations à deux

¹⁰ Voir Chapitre I.

inconnues chacune, posé au début. De plus, cela permet d'estimer la contribution relative des deux masses d'eau supposées représenter le système.

Cet exercice a été fait pour les droites extrêmes du signal isotopique des coraux de la carotte MD 01-2454G au cours de l'Holocène. Le résultat montre que les variations isotopiques mises en évidence sur le signal de la MD 01-2454G peuvent bien s'interpréter en terme de variations de masses d'eau. Selon ce principe, le corail à 113cm montre une contribution de 100% d'eau d'origine méditerranéenne dans le chenal de Rockall à 3614 ans cal. BP et le corail à 150cm montre une contribution de 100% d'eau d'origine du labrador à 5049 ans cal BP dans le chenal de Rockall.

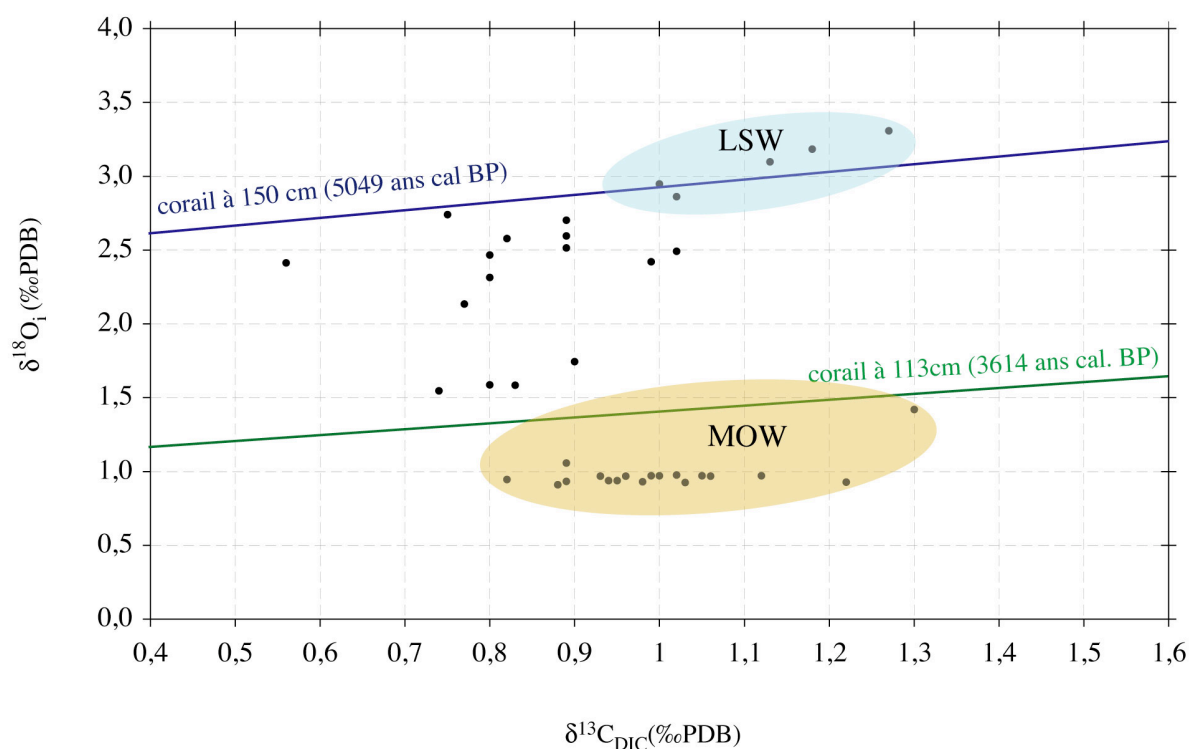


Figure 18 : Diagramme $\delta^{18}O_i$ des coraux à l'équilibre isotopique avec l'eau de mer converti en équivalent $\delta^{18}O$ calcite par rapport au $\delta^{13}C_{DIC}$ de l'eau de mer. Les données correspondant aux masses d'eau LSW et MOW sont représentées par des ronds noirs. Les deux masses d'eau définissent les sources du mélange. Les droites de régression $\delta^{18}O_i / \delta^{13}C_{DIC}$ des deux coraux présentant des valeurs isotopiques extrêmes au cours de l'Holocène sont représentées sur le même diagramme (ligne verte et ligne bleue).

¹¹ Voir Chapitre I 2.

Ce diagramme met en évidence la faible sensibilité des coraux aux variations du $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ vis à vis des deux masses d'eau principales impliquées dans le système. De plus, la MOW et la LSW permettent d'expliquer à elles seules toute la variabilité observée par le signal isotopique des coraux du chenal de Rockall. Par conséquent, les variations isotopiques mises en évidence par les coraux dans la carotte MD 01-2454G sont représentatives de variations des contributions de la LSW par rapport à la MOW. Dans le cas simple traité ici, en ne prenant en compte que l'eau du Labrador et celle issue de la mer Méditerranée, nous avons montré que le chenal de Rockall a connu des épisodes où les caractéristiques de l'eau méditerranéenne étaient très majoritaires et des épisodes où celles des eaux du Labrador dominaient. Ces résultats corroborent ceux de Bersch et al. (2002) et confirment l'hypothèse de l'influence de la NAO sur les eaux intermédiaires au niveau de Rockall.

c) Impacts sur le signal de résolution séculaire à millénaire

Ces changements de NAO interviennent avec une périodicité quasi décennale que seules des analyses systématiques sur chaque calice des coraux, comme celles effectuées sur le corail prélevé vivant au sommet de la carotte, pourraient permettre de détecter. La résolution temporelle du signal isotopique obtenu sur les coraux le long de la carotte MD 01-2454G ne permet pas d'atteindre une telle résolution et de suivre la NAO sur tout l'intervalle de temps représenté par la carotte. Cependant, les variations de $\delta^{18}\text{O}_i$ mises en évidence suggèrent la présence de NAO à certaines périodes. En effet, les différents calices du corail prélevé à 85-86cm dans la carotte montrent aussi des variations de $\delta^{18}\text{O}_i$ de l'ordre de 0,5‰ ; suggérant la présence d'oscillations nord-atlantique vers 3 300 ans. Ce type d'oscillations climatiques aurait donc pu avoir lieu au cours des derniers 10 000 ans (figure 7).

Si sur les derniers 10 000 ans, les oscillations nord-atlantiques ont gardé une périodicité quasi-décennale, et puisqu'un corail renseigne ponctuellement sur les paramètres des eaux qui l'entourent, alors, en regardant un corail tous les cents ans, chaque corail a autant de chances d'enregistrer une NAO positive qu'une NAO négative. Afin de pouvoir détecter les variations pouvant intervenir à plus grande échelle de temps, le signal isotopique obtenu grâce aux coraux a été lissé à l'aide d'une moyenne glissante sur trois points, supposée annuler les changements isotopiques liés à l'oscillation nord-atlantique (figure 19).

Ce lissage met en évidence un signal en trois phases séparées par des accidents : un autour de 1000 ans cal. BP et l'autre autour de 5000 ans cal. BP. D'une manière générale entre 10 000 et 5 300 ans cal BP et entre 4 400 et 1 800 ans cal BP les valeurs isotopiques oscillent entre 1,5 et 2,5‰ PDB (en équivalent calcite). Entre ces deux épisodes on remarque un accident avec une valeur isotopique de 3,2‰PDB. Autour de 1000 ans cal BP un accident similaire est observé, après lequel les valeurs isotopiques augmentent et oscillent entre 2 et 3‰ PDB. En raison de la faible résolution temporelle du signal, ces deux événements ne sont représentés que par quelques points de données (1 à 2) mais ces points et leurs barres d'erreur sortent tout de même de la variabilité moyenne rencontrée sur la carotte.

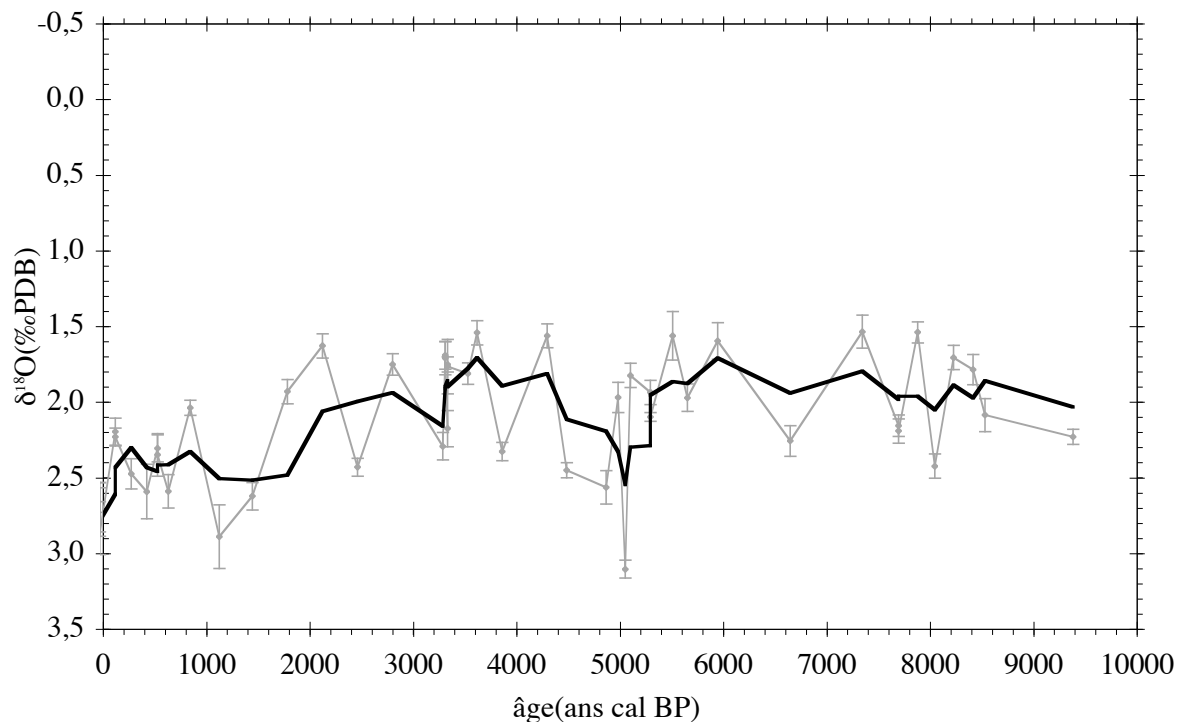


Figure 19 : Enregistrement isotopique $\delta^{18}O_i$ des coraux (corrigé du fractionnement aragonite calcite) (axe de gauche) en fonction de l'âge et lissage de la courbe avec une moyenne glissante sur trois points.

7. Variabilité séculaire à millénaire de l'Holocène

a) Variabilité Holocène sur le bassin Irlandais

Parmi les enregistrements paléo-climatiques renseignant sur la variabilité au cours de l'Holocène, l'enregistrement isotopique de la stalagmite de Crag Cave au sud-ouest de l'Irlande (McDermott et al. 2001) (figure 20), permet de resituer le signal océanique mis en évidence par les coraux dans un contexte plus général. Le cadre temporel de cet enregistrement isotopique est fortement contraint par 13 datations absolues $^{230}\text{Th}/\text{U}$.

Mathématiquement, les deux courbes ne sont pas corrélées. Ceci peut s'expliquer par la différence des résolutions temporelles obtenues pour chacun d'eux. Par ailleurs, même si les deux enregistrements sont bien datés, les datations sont rarement coïncidentes pour les deux enregistrements, ce qui autorise certains décalages liés à l'échelle d'âge.

Cependant, on remarque des événements concordants. D'une manière générale, quand les valeurs isotopiques des coraux sont élevées, les valeurs isotopiques de la stalagmite le sont aussi, et inversement. Le signal isotopique de la stalagmite de Crag Cave peut être interprété comme la signature des pluies en fonction du sens des vents qui les apportent sur l'Irlande. Pour ce site, les précipitations sont abondantes tout au long de l'année mais les mois les plus pluvieux sont les mois d'hiver et principalement Décembre et Janvier. Jennings et al. (2000) ont montré que l'intensité des vents, l'amplitude des précipitations et le taux d'humidité en hiver étaient positivement corrélés à l'indice de NAO. Ainsi, plus la NAO est positive plus le degrés d'humidité est important sur l'Irlande ce qui induit des valeurs isotopiques de la stalagmite plus fortes. De même, plus la NAO est positive, plus les vents sont puissants et les pluies abondantes. Les vents qui parviennent en Irlande et qui apportent les pluies viennent de l'Ouest de l'Atlantique suivant les 'Westerlies'. Les pluies transportées ont des valeurs isotopiques d'autant plus élevées qu'elles ont été formées à partir d'eau chaude (Bowen et Wilkinson, 2002) (figure 20). D'après le schéma de la figure 15, la source des eaux de pluies est plus chaude en période de NAO positive qu'en période de NAO négative.

Par conséquent, lorsque les valeurs isotopiques calculées à partir des coraux sont élevées la stalagmite de Crag Cave montre que les forts vents d'Ouest apportent des pluies peu fractionnées suite à une configuration de NAO positive.

Ainsi, les données de McDermott (2001) et celles des coraux peuvent s'expliquer par des alternance de conditions climatiques similaires à des oscillations nord-atlantiques positives et négatives à plus grande échelle de temps et ressenties sur les derniers 10 000 ans.

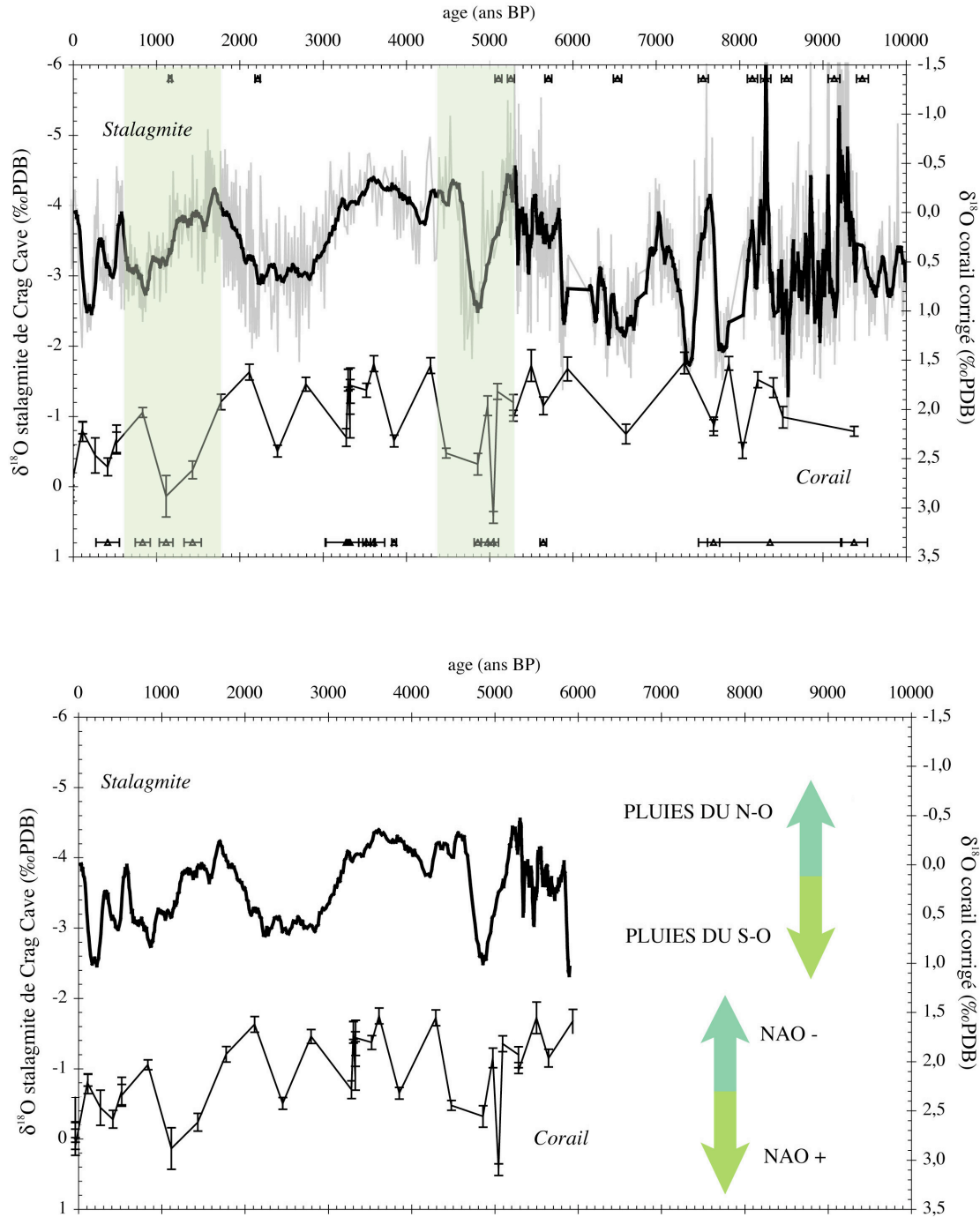


Figure 20 : Enregistrement isotopique $\delta^{18}\text{O}_i$ des coraux (corrigé du fractionnement aragonite calcite) (axe de droite) en fonction de l'âge, comparé à l'enregistrement isotopique $\delta^{18}\text{O}$ de la stalagmite de Crag Cave en Irlande de l'Ouest (McDermott et al. 2001) (axe de gauche). Les datations effectuées pour contraindre les deux modèles d'âge sont respectivement figurées avec leurs incertitudes à 2σ .

b) Evénements majeurs vus par les coraux profonds du chenal de Rockall sur les derniers 10 000 ans

Le lissage sur 3 points du signal isotopique réalisé à partir des coraux a permis de mettre en évidence trois épisodes séparés par deux accidents majeurs au cours des derniers 10 000 ans.

• ***La tendance actuelle***

Le signal isotopique issu des coraux profonds du chenal de Rockall montre une augmentation des valeurs $\delta^{18}\text{O}_i$ sur la partie la plus récente du signal, suggérant une contribution de plus en plus importante des eaux froides et peu salées du Labrador. Ces résultats vont dans le sens des résultats publiés par Renssen et al. en 2005 : Le modèle en trois dimensions couplé océan-atmosphère, glace-océan-végétation (ECBilt-CLIO-VECODE) qu'ils ont utilisé avec un forçage imposé par les variations orbitales et les changements de concentration de CO_2 et CH_4 atmosphériques, montre une augmentation de la profondeur de convection en mer du Labrador par rapport aux mers nordiques sur les derniers milliers d'années. Ces calculs confirment ainsi l'hypothèse de phénomènes de NAO de plus en plus positives (figure 21).

L'analyse des mesures du programme WOCE confirme cette tendance à une plus courte échelle de temps puisque Curry et al. (1998) ont mis en évidence une formation plus importante de l'eau du Labrador (LSW) depuis les quarante dernières années. De plus, Curry et al. (2003) ont montré une diminution des salinités de surface en Atlantique Nord en même temps que l'augmentation de la convection en mer du Labrador. Cette diminution de salinité aux hautes latitudes ne favorise plus la formation d'eau profonde dans les mers nordiques, alors qu'au contraire, l'épaisseur de la LSW augmente et cela se traduit au niveau de Rockall par une prédominance des eaux froides et peu salées du Labrador. Cette situation peut s'expliquer par une occurrence de plus en plus importante de phénomènes de NAO positive, avec de forts vents d'ouest (Bersch et al. 2002) qui amènent plus de glace de mer vers le sud, créant ainsi des anomalies de salinité dans les mers nordiques.

Si la résolution temporelle du signal isotopique obtenu à partir des coraux de la carotte MD 01-2454G permet d'observer la tendance sur les derniers milliers d'années ; cependant, il faudrait une analyse plus détaillée des coraux du sommet de la carotte MD 01-2454G pour permettre de voir si les changements sur les 40 dernières années sont retranscrits dans les coraux.

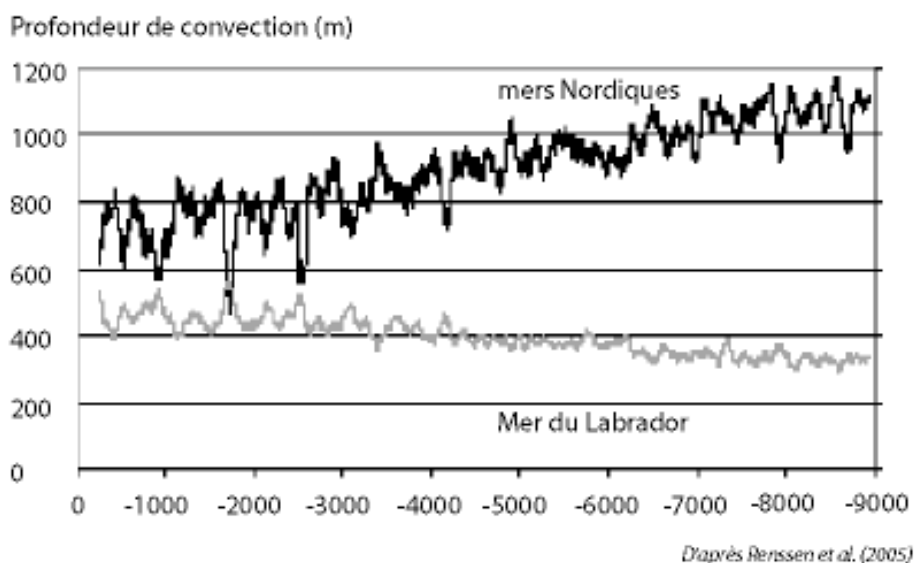


Figure 21: Modèle proposé par Renssen et al. (2005) mettant en évidence l'épaississement de la couche de mélange en Mer du Labrador au cours des derniers 5000 ans.

• *L'optimum climatique médiéval*

Autour de 1000 ans cal BP les signaux isotopiques issus des coraux et de la stalagmite de Crag Cave montrent tous deux une augmentation des valeurs isotopiques, suggérant une prédominance des eaux du Labrador dans le chenal de Rockall et des pluies venant du Sud-Ouest au dessus de l'Irlande (figure 20). Là encore, cette configuration correspondrait à une configuration de NAO très positive avec un climat plus chaud et plus humide sur l'Europe de l'Ouest. L'occurrence de cette période chaude autour de 1000 ans Cal. BP est d'ailleurs couramment identifiée comme l'optimum climatique médiéval.

L'hypothèse selon laquelle cet optimum climatique serait associé à une NAO très positive est renforcée par les résultats publiés par Andresen et al. (2005) qui montrent une intensification de la circulation atmosphérique cyclonique au dessus de l'Islande entre 1100 et 700 ans cal. BP, pouvant être due à la diminution des pressions atmosphériques en cet endroit. De plus Andresen et al. (2005) et Giraudeau et al. (soumis) montrent une augmentation de la quantité de sédiments détritiques au Nord de l'Islande marquant une augmentation du courant d'Irminger. Or, ce courant remontant le long de l'Islande est d'autant plus actif que les westerlies sont puissants (Bersch et al. 2002, Jakobsen et al. 2002 ; Flatau et al. 2003).

Finalement, l'optimum climatique médiéval mis en évidence par plusieurs études (Keigwin et al 1996; Broecker et al. 2001; Cronin et al. 2003) et qui correspond à une augmentation des températures atmosphériques au moins sur l'Atlantique Nord serait consécutif à une oscillation Nord Atlantique de type NAO très positive avec de forts vents d'ouest favorisant l'activité du courant d'Irminger et ramenant les eaux du Labrador jusque dans le Chenal de Rockall. D'après les données isotopiques des coraux, le réchauffement atmosphérique sur l'Europe de l'ouest aurait donc été accompagné d'un refroidissement des eaux de sub-surface à intermédiaires au niveau de Rockall.

- ***Que s'est-il passé il y a 5000 ans ?***

Entre 4300 et 5100 ans cal. BP un autre pic de $\delta^{18}\text{O}$ est remarquable dans l'enregistrement isotopique des coraux (figure 7). Cette augmentation des valeurs $\delta^{18}\text{O}$ est aussi visible dans les enregistrements de Crag Cave (McDermott et al. 2001). Sur le site ODP (Ocean Drilling Project) 980 (55°N, 15°W, 2179m de profondeur), proche de la carotte de coraux MD 01-2454G, Oppo et al. (2003) ont aussi remarqué un événement à 5000 ans dans les données isotopiques $\delta^{13}\text{C}$ des foraminifères benthiques (*Cibicides wuellerstorfi*). Leur enregistrement couvre la période Holocène de 1250 ans cal. BP à 9870 ans cal. BP et il est contraint par 12 datations ^{14}C réalisées sur les foraminifères *Cibicides pachyderma* (r) et *Globigerina bulloides* (figure 22). Oppo et al. (2003) remarquent une diminution des valeurs $\delta^{13}\text{C}$ des *Cibicides wuellerstorfi*, et donc du $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ (Duplessy et al. 1988), entre 5400 et 4900 ans cal.BP. (On remarque aussi, deux autres valeurs très faibles de $\delta^{13}\text{C}$, une à 5450 ans et l'autre à 4757 ans, juste avant et juste après cette diminution brutale du $\delta^{13}\text{C}$, qui pourraient être dues à des mélanges verticaux lors du forage. Ces résultats doivent, par conséquent, être pris avec précaution.)

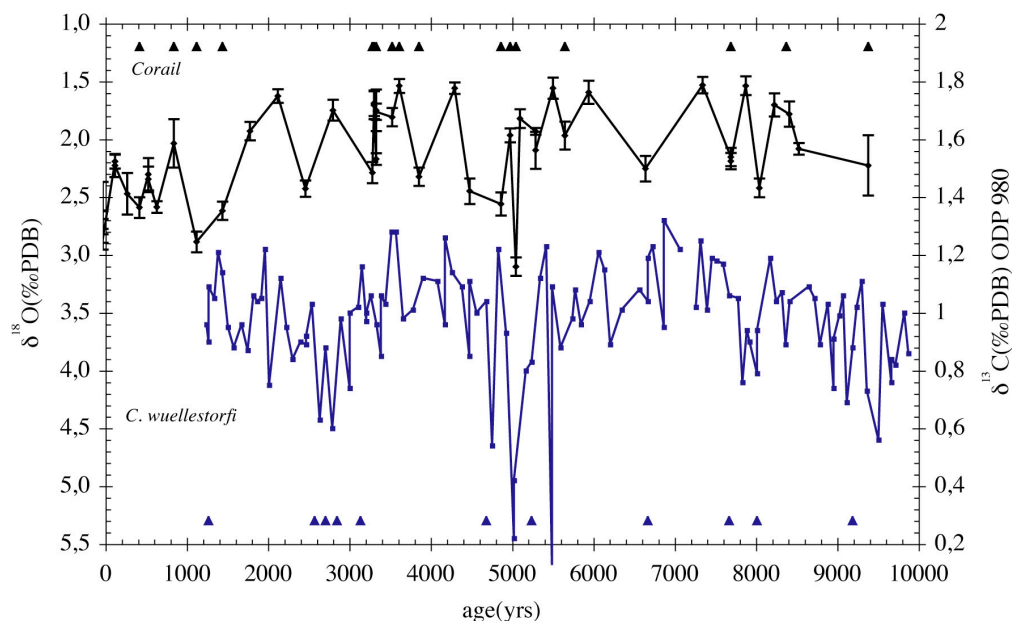


Figure 22 : Enregistrement isotopique $\delta^{18}\text{O}_i$ des coraux (corrigé du fractionnement aragonite calcite) (axe de gauche) en fonction de l'âge, et enregistrement isotopique $\delta^{13}\text{C}$ des foraminifères benthiques (*C. wuellerstorfi*) du site ODP 980 (Oppo et al. 2003) (axe de droite). Les datations effectuées pour contraindre les deux modèles d'âge sont respectivement figurées.

Dans leur publication, les auteurs proposent d'interpréter cet accident en terme de diminution de la formation de NADW pouvant être lié à la fonte de glaces de mer (données de Bond et al. 2001) et une intensité importante des vents sur le Groënland (données de Alley et al. 1997, (O'Brien et al. 1995)). Ces hypothèses iraient dans le sens d'une configuration de type NAO extrêmement positive. L'augmentation des valeurs $\delta^{18}\text{O}_i$ des coraux pourrait donc être due à l'arrivée plus importante d'eau froide du Labrador.

C'est d'ailleurs ce que nous observons aussi sur la figure 18, où on a mis en évidence une contribution d'environ 100% d'eau du Labrador dans le chenal de Rockall pour cet événement.

c) Elargissement de la zone étudiée

Les alternances de conditions type NAO +, NAO – impliquent des modifications des précipitations. Actuellement, en période de NAO positive, alors que l'Europe de l'ouest se réchauffe et devient plus humide, le bassin méditerranéen devient plus aride (Visbeck 2001 ; figure 15). De même, la stalagmite de la cave de Soreq en Israël (Bar-Matthews et al. 1997)

semble montrer une diminution des précipitations en Israël pendant que celles-ci augmentent sur l'Irlande (McDermott et al. 2001) (figure 23). Même s'ils ont une résolution temporelle différente, ces deux enregistrements isotopiques, datés par mesures $^{230}\text{Th}/\text{U}$, montrent des tendances comparables et varient de façon contraire au cours des derniers 10 000 ans (coefficient de corrélation = 0,42). Lorsque les valeurs $\delta^{18}\text{O}$ diminuent à Crag cave, marquant une origine Sud-Ouest des pluies, les valeurs $\delta^{18}\text{O}$ augmentent à Soreq cave montrant une diminution des précipitations locales. En parallèle, le signal isotopique issu des coraux montre une contribution plus importante des eaux froides et peu salées du Labrador dans le chenal de Rockall.

Ces résultats confirment des conditions climatiques proches des oscillations nord-atlantiques et affectant la circulation des eaux de sub-surface à intermédiaire en Atlantique nord avec une échelle de temps séculaire à millénaire.

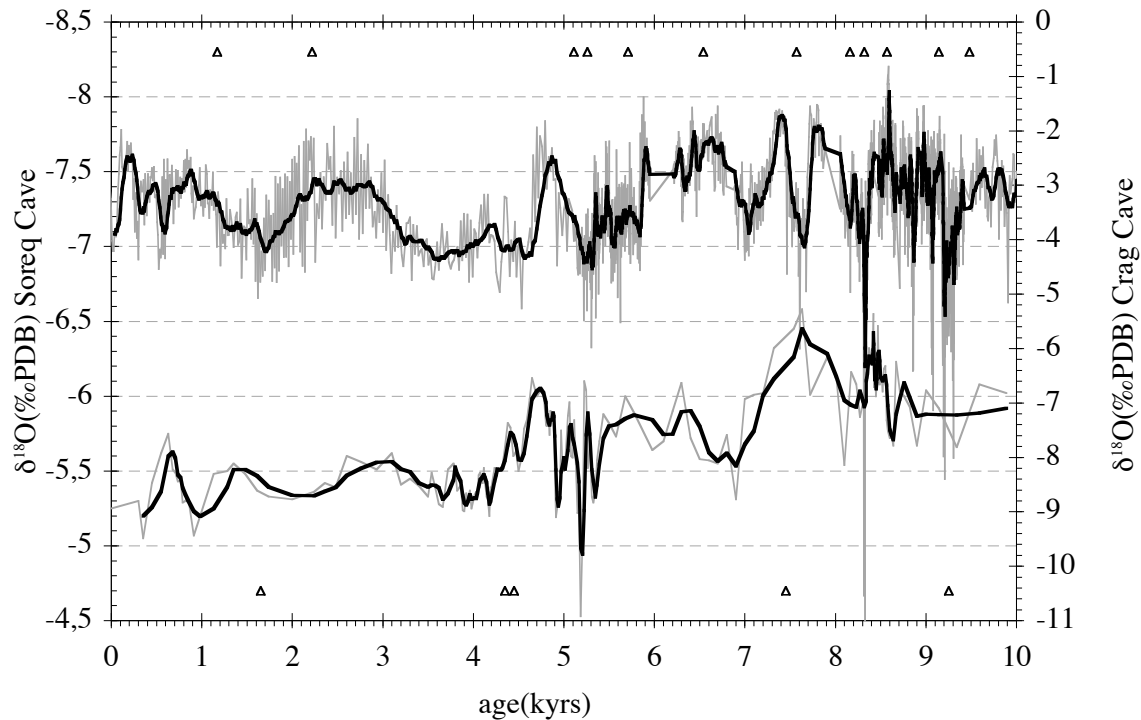


Figure 23 : Enregistrement isotopique $\delta^{18}\text{O}$ de la stalagmite de Crag Cave en Irlande de l'Ouest (axe de droite) en fonction de l'âge, comparé à l'enregistrement $\delta^{18}\text{O}$ de la stalagmite de Soreq Cave en Israël (Bar-Matthews et al. 1997) (axe de gauche). Les datations effectuées pour contraindre les deux modèles d'âge sont respectivement figurées avec leurs barres d'erreur à 2σ .

8. Bilan

L'enregistrement isotopique issu des coraux met en évidence des oscillations importantes des eaux de sub-surface à intermédiaires dans le Chenal de Rockall au cours de l'Holocène. Ces variations semblent consécutives à des alternances plus ou moins marquées de configurations de type NAO+/NAO -.

L'analyse de la composition isotopique des coraux profonds a montré que ces oscillations océanographiques pouvaient se traduire par la contribution plus ou moins importante de la LSW par rapport à la MOW dans le chenal de Rockall. Ainsi, deux événements majeurs à environ 5000 ans cal BP et 1000 ans cal BP ont été interprétés comme étant dus à des épisodes de NAO très positives apportant essentiellement des eaux du Labrador dans le chenal de Rockall au détriment des eaux méditerranéennes.

Finalement cette étude démontre l'aptitude du signal isotopique des coraux profonds à retranscrire la variabilité rapide des masses d'eau dans le chenal de Rockall.

CHAPITRE III :
CONDITIONS DE CROISSANCE DES
CORAUX PROFONDS ET VARIATIONS
HYDROGRAPHIQUES

CONDITIONS DE CROISSANCE DES CORAUX PROFONDS ET VARIATIONS HYDROGRAPHIQUES

Le but de ce chapitre est d'étudier la sensibilité des coraux profonds face aux changements climatiques et à leurs répercussions hydrographiques. Il s'agit de définir les épisodes de croissance des coraux profonds et de cerner les paramètres permettant cette croissance.

1. Contexte et stratégie

a) Contexte

Les coraux profonds du chenal de Rockall et du banc de Porcupine sont principalement des *Lophelia pertusa* qui se développent sous forme de colonies branchues sur les monts carbonatés (figures 1 et 2). A l'heure actuelle, la structure interne de ces monts ne peut être explorée que par les profils sismiques (Henriet et al. 1998, De Mol et al. 2002, Huvenne et al. 2003, De Mol et al. 2005) et l'étude géologique et chronologique des carottes prélevées dans ces reliefs. Les profils sismiques ont permis de mettre en évidence des monts carbonatés avec des géométries différentes reposant tous sur une base érosive (DeMol et al. 2002 ; Huvenne et al. 2003). Cependant, le mode de formation des monts et l'acquisition de leur géométrie particulière ne peuvent pas être appréhendés par cette technique car l'intérieur des monts ne montre pas de réflecteur sismique net.

Le rôle des coraux dans la morphologie et la croissance des monts carbonatés apparaît primordial car leur accumulation au cours du temps gouverne la dynamique de croissance de ces monts. Cette accumulation dépend évidemment du taux de croissance des coraux profonds mais aussi de leur développement ou non. En effet, les coraux font partie d'une communauté animale particulière (éponges, poissons et divers mollusques) (figure 3) qui vit dans un environnement spécifique décrit en détail dans plusieurs publications (Freiwald, 2002 ; De Mol 2002 ; Roberts et al. 2005, White et al. 2005 ; De Mol et al. 2005 ; Lindberg et Mienert 2005)¹. Dans cet environnement, les caractéristiques nécessaires au développement de l'écosystème corallien (son biotope) restent à définir (Freiwald 2002, De Mol et al. 2005).

¹ Voir Synthèse bibliographique C.

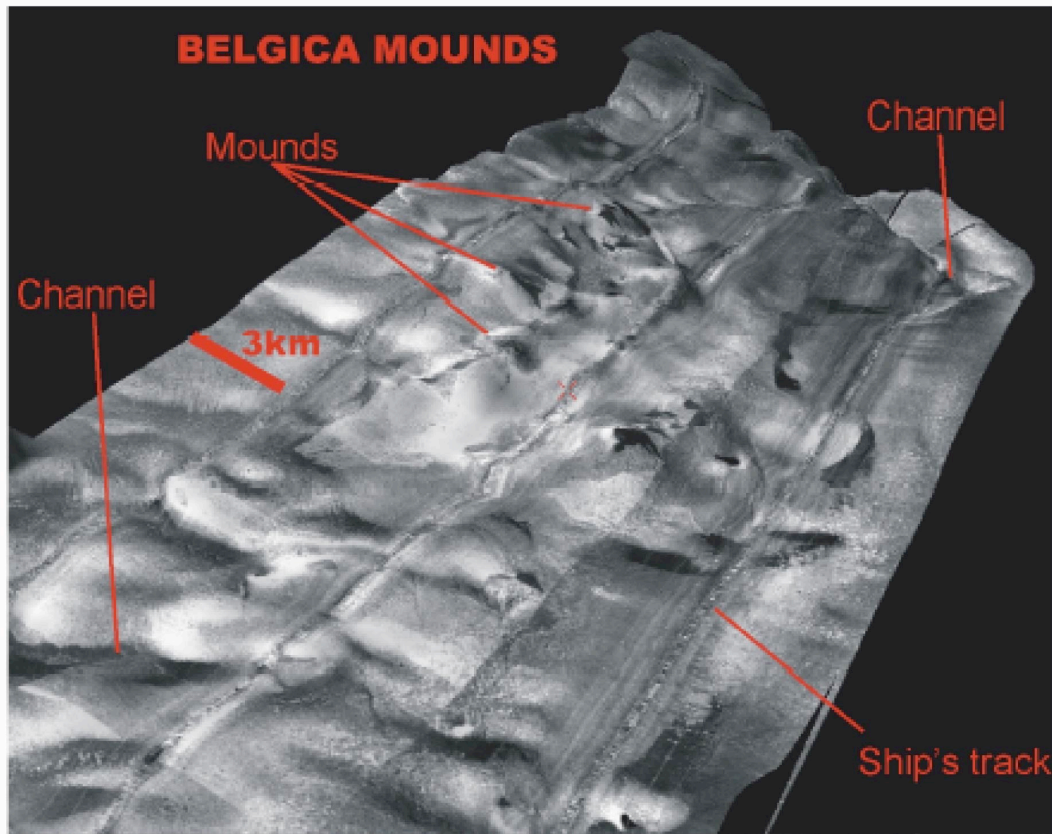


Figure 1: Mise en évidence des monts carbonatés dans le bassin de Porcupine par sonar latéral. Les monts présentés ici sont de la province de Belgica (extrait du rapport Fina ECOMOUND 2004).

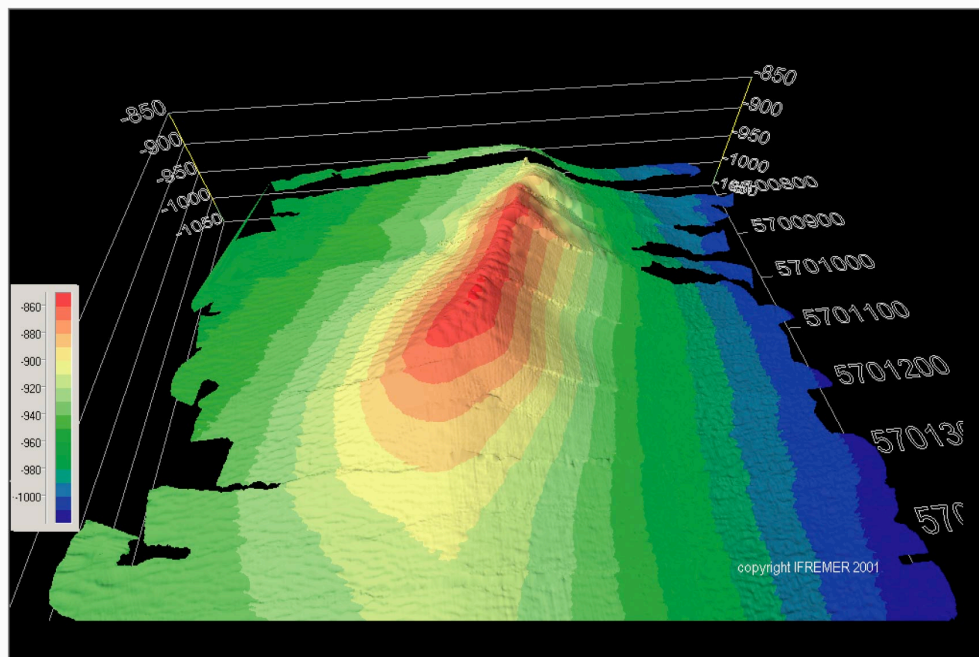


Figure 2: Microbathymétrie du mont Thérèse, réalisée avec le ROV Victor au cours de la campagne CARACOLE. Jan Opdercke, Ifremer.

Par ailleurs, il est envisageable que les conditions environnementales dans le bassin de Porcupine et le chenal de Rockall aient changées au cours du temps et des cycles climatiques glaciaire/interglaciaire. Ces modifications environnementales sont donc susceptibles d'avoir affecté les coraux dans leur développement et par conséquent d'avoir un impact sur la structure et la croissance des monts carbonatés. Il s'agit donc d'étudier la sensibilité des coraux aux variations de leurs paramètres environnementaux et par voie de conséquence, de mieux comprendre la dynamique d'accroissement des monts carbonatés.

b) Stratégie

Afin d'analyser la dynamique de croissance des monts carbonatés et de tester la sensibilité des colonies de coraux profonds à leurs conditions environnementales, plusieurs carottes prélevées dans les monts carbonatés du chenal de Rockall et du bassin de Porcupine ont été analysées d'un point de vue sédimentaire et chronologique. Le recoupement des observations pour les différents monts carbonatés laisse entrevoir la possibilité de comparer les enregistrements sédimentaires sur l'ensemble de la localité.

Les datations des coraux et des sédiments qui les entourent devraient permettre de mieux comprendre les épisodes de croissance corallienne et ainsi de mieux cerner les paramètres environnementaux limitants, indispensables au développement de telles colonies. Une grande partie des résultats concernant les datations des coraux ont fait l'objet d'un article : Frank et al. (2005) dans « Deep-Water Corals and Ecosystems » (Freiwald et Roberts aux éditions Springer-Verlag).



Figure 3 : Vue vidéo du sommet du mont Thérèse. Mise en évidence de la faune abondante.

2. Matériel et méthodes

Dans le cadre des projets européens ECOMOUND GEOMOUND, le leg 2 de la campagne océanographique GEOSCIENCES MD 123 (Septembre 2001), a permis le prélèvement de plusieurs carottes dans des monts carbonatés dans le bassin de Porcupine et le chenal de Rockall (figure 4) (tableau 1).

Dans la mesure du possible, les carottes ont été prélevées au sommet des monts carbonatés.

Carotte	Latitude	Longitude	Profondeur	Longueur
MD 01-2454G	55°13'N	15°39'W	747m	273cm
MD 01-2455G	55°33'N	15°40'W	637m	193cm
MD 01-2459G	52°18'N	13°03'W	610m	1079cm
MD 01-2463G	51°26'N	11°46'W	888m	1075cm

Tableau 1 : Nom des carottes, coordonnées géographiques, profondeur et longueur du prélèvement.

Dans un premier temps, les carottes ont été radiographiées par tronçons de 10cm à l'aide du SCOPIX du laboratoire EPOC (Environnements et Paleo-environnement OCéanique) (UMR 5805) de l'Université de Bordeaux I en vue de déterminer la présence et la localisation des coraux dans la carotte (Van Rooij et al. 2002)².

Puis, plusieurs coraux (37 au total) ont été datés en âges absolus par la mesure des rapports ²³⁰Th/U selon la méthode décrite dans la fiche technique 'datations' (spectromètre de masse MAT 262). 22 coraux ont aussi été datés par mesure ¹⁴C par l'équipe Géochronologie ¹⁴C du laboratoire, sur le TANDETRON du LSCE à Gif sur Yvette. Toutes ces mesures ont été faites en collaboration avec Norbert FRANK (équipe géochronologie du laboratoire).

² Voir Annexe Rapport des radiographies de carottes GEOMOUND

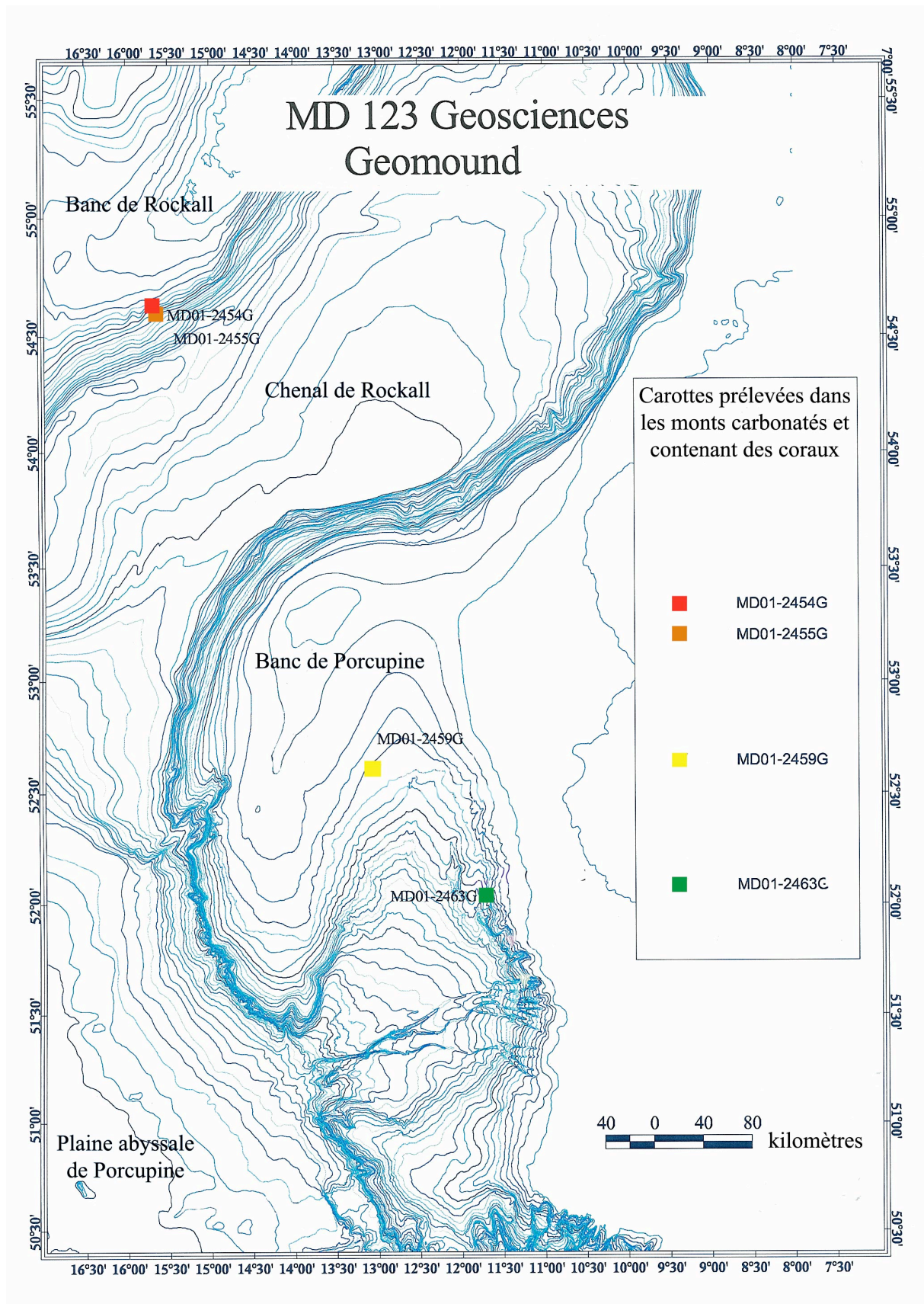


Figure 4 : Carte de localisation des carottes prélevées au cours de la campagne en mer GEOSCIENCE MD 123 (Sept. 2001).

3. Accumulation des coraux dans les monts carbonatés

a) Morphologie des carottes

Les analyses SCOPIX mettent en évidence les squelettes coralliens contenus dans les carottes (figure 5). Ces derniers viennent principalement de *Lophelia pertusa*, mais on trouve aussi des *Madrepora oculata*, des *Desmophyllum cristagalli* et quelques *Caryophylla sarsaie*. Pour chaque carotte la présence de coraux est continue et aucune section sans corail n'a été identifiée entre deux séries de coraux.

Les coraux sont présents sur toute la longueur des carottes à l'exception de la carotte MD 01-2459G dont les 5,44 derniers mètres ne contiennent pas de corail. Cette carotte montre donc une séquence bien définie d'accumulation de coraux. Cependant, il faut aussi noter que les carottages MD 01-2454G et MD 01-2455G ont été stoppés par l'entrée en collision du carottier avec une base indurée compacte qui n'a pu être échantillonnée. Ces carottes représentent donc aussi des séquences d'accumulation de coraux à part entière.

b) Âges des coraux

Les datations $^{230}\text{Th}/\text{U}$ et ^{14}C pratiquées sur 45 coraux, permettent de déterminer l'âge des périodes d'accumulation des coraux. Les résultats des datations sont consignés dans le tableau 2. (Les explications concernant ces données sont les mêmes que celles exposées au Chapitre II, 3). Une partie de ces résultats ont fait l'objet d'une publication (Frank et al. 2005) ; les différences que l'on peut trouver entre les résultats publiés et les résultats présentés ici sont dus à une amélioration des corrections appliquées suite à l'analyse d'un plus grand nombre de standards.

Seul le carottage au niveau de la MD 01-2454G dans le chenal de Rockall a permis de prélever un corail encore vivant. Ce corail présente un âge de 1988-2000 AD, cohérent avec sa date de collecte : 2001 AD. Les coraux présents au sommet des différentes carottes présentent des âges de 180 ± 39 ans cal BP pour la MD 01-2455G, 261 ± 40 ans cal BP pour la MD 01-2463G et 3808 ± 6 ans cal BP pour la MD 01-2459G. Ce dernier corail est beaucoup plus âgé que les autres coraux sommitaux. Pourtant, des images vidéo du mont Persévérance, d'où provient cet échantillon, montrent une faune vivante et active. L'âge obtenu pourrait alors s'expliquer par l'arrachage des coraux plus récents lors du passage de chaluts profonds sur la zone de carottage.

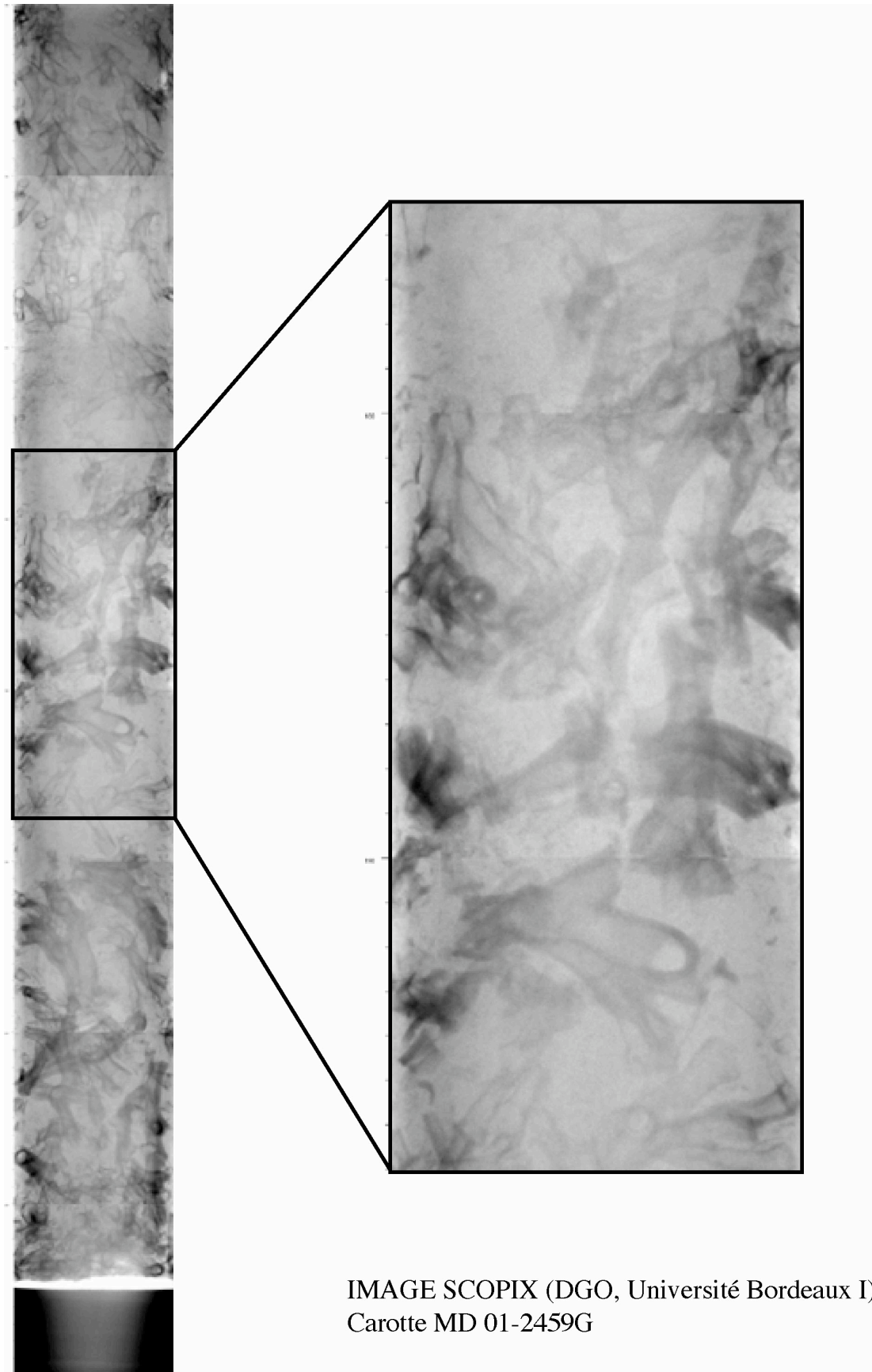


Figure 5: Exemple d'une image SCOPIX (Van Rooij et al. 2002) (EPOC, Université Bordeaux I) montrant les squelettes de coraux à l'intérieur de la carotte MD 01-2459G.

III. Conditions de croissance des coraux profonds et variations hydrographiques

Profondeur (cm)	^{238}U (ppm)	$\delta^{234}\text{U}(\text{T})$ (‰)	^{232}Th (ppm)	$[\text{}^{230}\text{Th}/\text{}^{232}\text{Th}]$	$\delta^{234}\text{U}(0)$	Âge U-Th (ans CAL BP)	Âges ^{14}C (ans cal BP)
Carotte MD 01-2454G							
0 (vivant)	4,019 ±0,007	145 ±4	0,000118	28	145 ±4	-34 ±6	-6 ±1
0	3,445 ±0,002	142 ±3	0,0031	27	142 ±3	417 ±140	397 ±86
7-9	4,304 ±0,006	148 ±5	0,0014	96	149 ±5	840 ±89	
20-22	4,848 ±0,012	142 ±5	0,0024	85	142 ±5	1116 ±82	
30-31	4,811 ±0,005	145 ±2	0,0035	74	146 ±2	1438 ±102	
85-86	3,789 ±0,005	154 ±3	0,0071	67	155 ±3	3330 ±295	
85-86	4,105 ±0,004	140 ±2	0,0100	50	142 ±2	3117 ±326	
90	4,581 ±0,007	144 ±4	0,0057	94	146 ±4	3282 ±238	
100	4,440 ±0,008	145 ±3	0,0017	296	146 ±5	3526 ±238	
113-117	4,012 ±0,008	148 ±5	0,0029	171	149 ±5	3614 ±129	
120-122	4,452 ±0,003	146 ±2	0,0001	3501	148 ±2	3858 ±28	
138-140	3,727 ±0,004	144 ±3	0,0008	770	146 ±3	4979 ±78	
143-145	3,934 ±0,005	152 ±3	0,0006	963	154 ±3	4863 ±42	
150	3,378 ±0,003	149 ±3	0,0007	805	151 ±3	5049 ±62	5142 ±175
150	3,378 ±0,003	149 ±3	0,0007	805	151 ±3	5049 ±62	
175-180	3,964 ±0,007	144 ±3	0,0004	1939	146 ±3	5650 ±39	
210-217	4,080 ±0,007	151 ±5	0,0008	1174	154 ±5	7693 ±72	
247	4,986 ±0,004	144 ±3	0,0318	52	148 ±3	8372 ±857	
273	4,236 ±0,006	145 ±3	0,0037	339	149 ±3	9378 ±160	9406 ±735
core cutter	3,405 ±0,003	144 ±3	0,0059	203	148 ±3	10948 ±350	10994 ±443
core cutter	4,278 ±0,006	144 ±3	0,0114	130	149 ±4	10548 ±410	10699 ±456
Carotte MD 01-2455G							
0	4,043 ±0,032	144 ±11	0,0006	55	144 ±11	180 ±39	
150	4,136 ±0,004	144 ±3	0,0077	178	148 ±3	10348 ±320	10537 ±537
193	4,719 ±0,008	141 ±6	0,0001	5553	143 ±6	5478 ±150	5434 ±356
200	4,798 ±0,006	146 ±3	0,0036	341	149 ±4	7998 ±280	
Carotte MD 01-2459G							
0	3,145 ±0,008	153 ±7	0,0004	1071	155 ±7	4438 ±14	4650 ±379
0	3,539 ±0,004	151 ±3	0,012761	43	153 ±3	3808 ±6	
3							4401 ±288
7							4399 ±293
46							7348 ±188
53							7355 ±194
94-99							8732 ±286
130-140							8604 ±279
150	3,370 ±0,003	148 ±3	0,0018	515	152 ±3	8558 ±140	8724 ±388
157							8780 ±310
165							8777 ±304
300	3,578 ±0,003	143 ±2	0,0043	245	147 ±2	9278 ±210	9318 ±397
450	3,382 ±0,004	144 ±3	0,0001	12036	148 ±3	9728 ±75	9911 ±432

Tableau 2. : Tableau récapitulatif des datations $^{230}\text{Th}/\text{U}$ et ^{14}C des coraux profonds. Concentration en ^{238}U mesurée dans l'échantillon ; $\delta^{234}\text{U}$ mesuré, concentration en ^{230}Th mesurée, Rapport d'activité $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$, âge $^{230}\text{Th}/\text{U}$ déduit en ans cal BP ; $\delta^{234}\text{U}$ initial estimé ; âge ^{14}C (ans cal BP). (suite page suivante)

Profondeur (cm)	^{238}U (ppm)	$\delta^{234}\text{U}(\text{T})$ (‰)	^{232}Th (ppm)	$[\text{}^{230}\text{Th}/\text{}^{232}\text{Th}]$	$\delta^{234}\text{U}(0)$	Âge U-Th (ans CAL BP)	Âges ^{14}C (ans cal BP)
<i>Carotte MD 01-2463G</i>							
0	3,909 ±0,012	148 ±9,5	0,0008	60	148 ±10	261 ±40	
10							970 ±307
100							6929 ±243
139-142	2,923 ±0,004	150 ±2	0,003583	257	155 ±2	9811 ±222	
144-146	4,116 ±0,008	145 ±3	0,024529	50	149 ±4	9522 ±254	
178-179	3,953 ±0,005	150 ±3	0,0095	135	154 ±3	9680 ±353	
300	3,656 ±0,006	76 ±5	0,0069	1600	154 ±10	247346 ±5600	

Dans l'ensemble, les âges obtenus suggèrent que la croissance des coraux profonds sur ces différents monts carbonatés se continue encore actuellement. L'épisode d'accumulation des coraux, le plus récent identifié dans les carottes par radiographies SCOPIX se prolongerait donc de nos jours.

Il s'agit ensuite de déterminer quand a commencé cet épisode d'accumulation et à quelle vitesse les coraux s'accumulent.

A l'exception de la carotte MD 01-2455G et en tenant compte de la précision analytique, plus la profondeur des coraux dans la carotte est grande, plus les âges mesurés sont grands. Seule la carotte MD 01-2455G présente un corail qui ne suit pas cette règle : le corail daté le plus ancien (10 348±320 ans cal BP) dans cette carotte se trouve à 150cm alors que le corail du sommet est daté à 180±39 ans cal. BP et celui à 193 cm est daté à 5 478±150 ans cal. BP (figure 6). Mis à part ce corail à 150 cm, les 3 autres coraux datés se suivent dans l'ordre chronologique suivant la profondeur dans la carotte sans inversion d'âge.

L'occurrence de ce corail plus âgé parmi des coraux plus jeune pourrait s'expliquer soit par le fait que ce corail provienne du bord de la carotte et aurait donc pu avoir été entraîné le long de la paroi du carottier, soit par la configuration géométrique du mont dans lequel ce prélèvement a été fait : en effet, même si les carottiers ont été positionnés à l'aplomb actuel du sommet des monts carbonatés, d'une part une certaine déviation par rapport à l'objectif a pu être rencontrée, d'autre part le sommet actuel du mont n'a peut-être pas toujours été le sommet du mont. Dans les deux cas la carotte se situerait constamment ou temporairement dans une pente, dans laquelle des fragments de coraux éboulés se retrouveraient. Pour tester ces deux hypothèses il faudrait augmenter le nombre de coraux datés autour de celui prélevé à 150cm.

Finalement, les coraux les plus anciens identifiés dans les carottes MD 01-2454G, 55G, 59G et 63G ont respectivement $10\,948 \pm 350$, $10\,348 \pm 320$, $9\,728 \pm 75$ et $247\,346 \pm 5\,600$ ans cal BP. Puisque, globalement, les coraux semblent ordonnés selon leur âge dans les carottes on peut estimer les taux d'accumulations de coraux dans les monts au niveau des carottes prélevées.

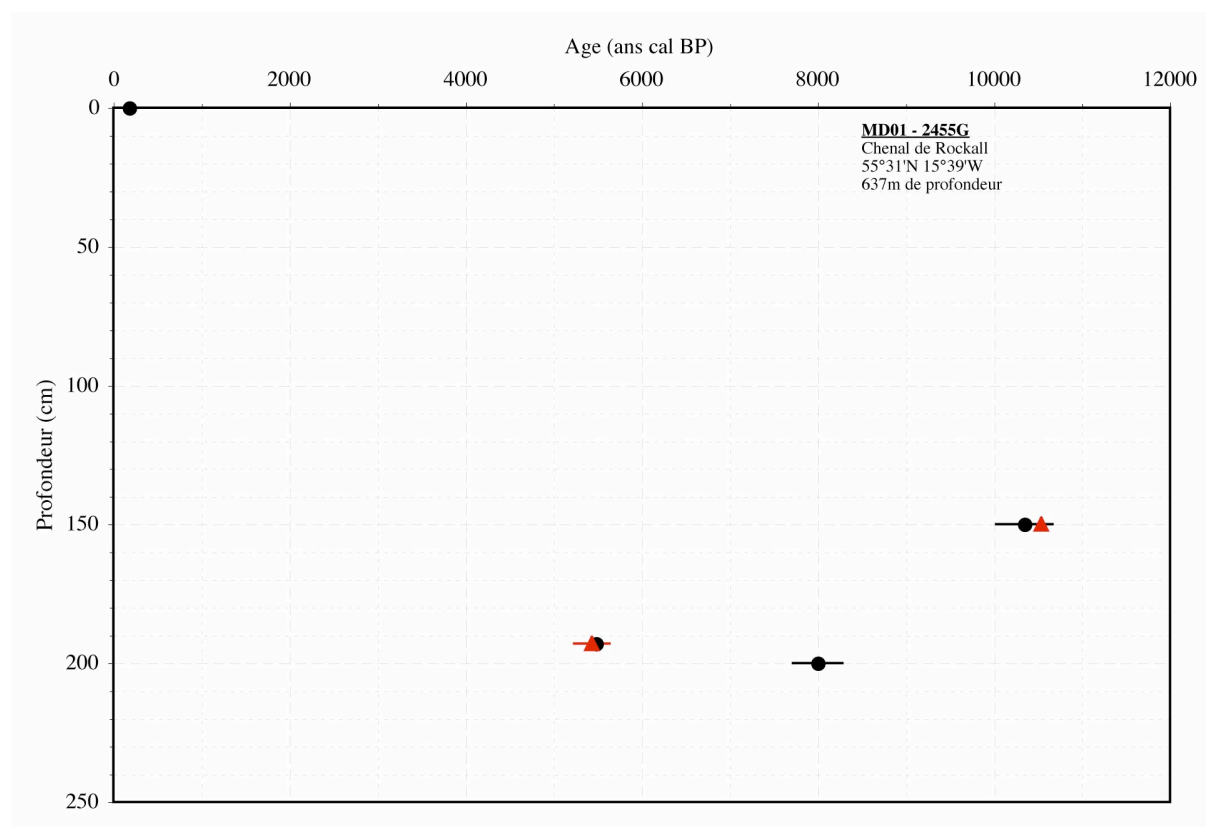


Figure 6 : Diagramme présentant l'âge des coraux mesurés par $^{230}\text{Th}/\text{U}$ (rond noirs) et ^{14}C (triangles rouges) et présentés en ans cal. BP par rapport à leur profondeur dans la carotte MD 01-2455G.

c) Taux d'accumulation

La comparaison des âges mesurés des coraux avec la profondeur de laquelle ils proviennent dans la carotte permet de visualiser le taux d'accumulation de ceux-ci. (figure 7). Entre l'actuel et 10 000 ans cal BP, les coraux se sont accumulés de façon continue dans les différentes carottes, à l'exception de la MD 01-2455G pour laquelle les coraux ne présentent pas de chronologie cohérente (figure 6). Lorsque la séquence des coraux était dans l'ordre chronologique, un taux d'accumulation a été calculé. Pour la carotte MD 01-2454G, qui est la carotte la mieux documentée en âges des coraux, l'accumulation de ces derniers semble régulière au premier ordre et on peut tracer une droite de régression à partir des couples de

valeurs (profondeur ; âge). Cette droite donne un taux d'accumulation moyen de 28cm/ ka. Toutefois, si on regarde plus en détail le diagramme (profondeur ; âge) la droite de régression peut se découper en plusieurs épisodes courts ayant un taux d'accumulation rapide de l'ordre de 40cm/ka. Pour tester cette hypothèse il faudrait resserrer encore le pas d'échantillonnage.

Pour la carotte MD 01-2459G, les premiers couples de valeurs (profondeur ; âge) s'alignent sur une droite de régression avec une pente d'environ 24 cm/ka sur le premier mètre de la carotte. Puis entre 1 et 5,35m, cette pente augmente et le taux d'accumulation passe à 190cm/ka.

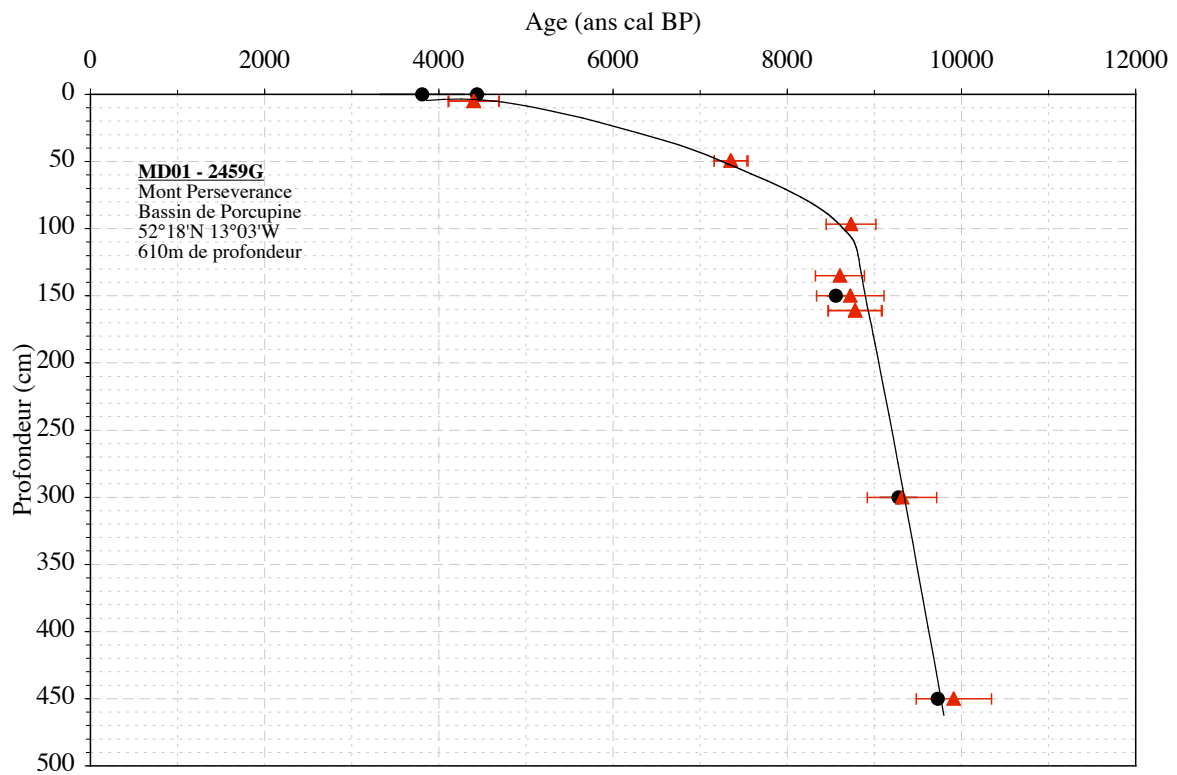
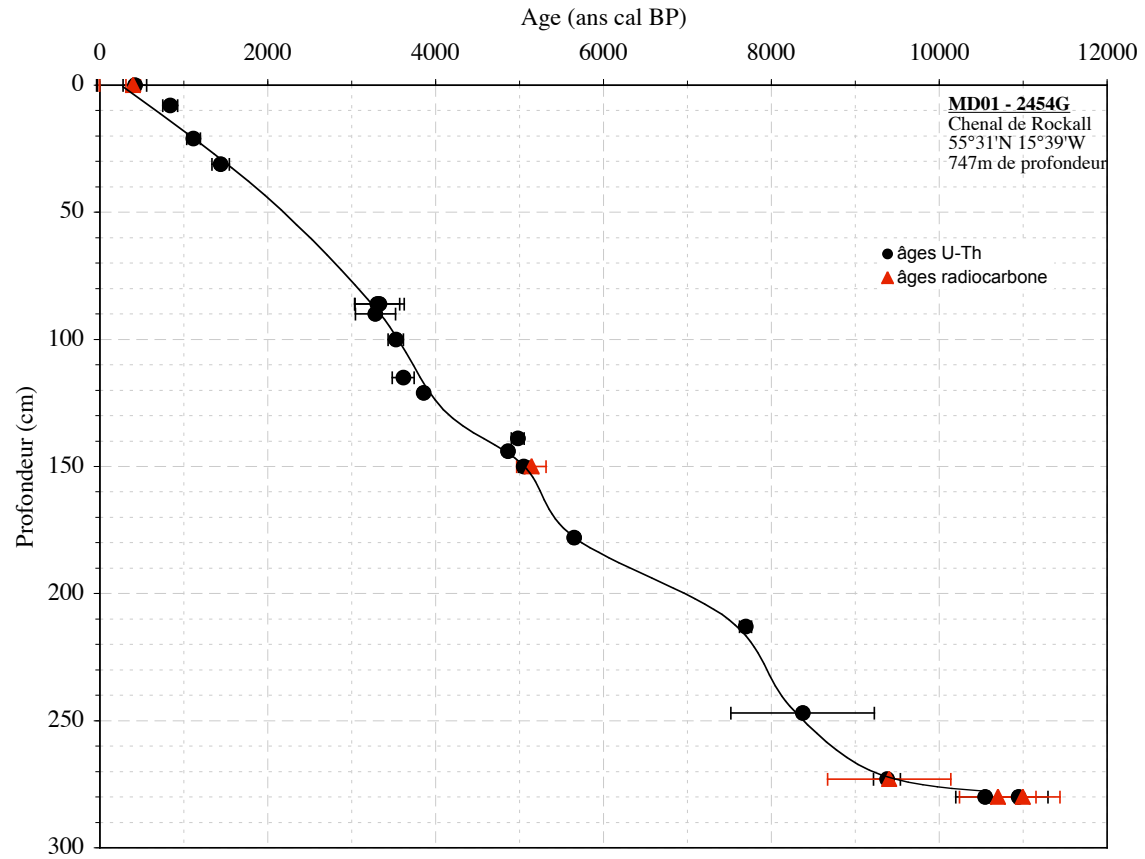
Enfin la carotte MD 01-2463G présente un taux d'accumulation moyen de 19cm/ka dans les deux premiers mètres de carotte, c'est à dire jusqu'au moins $9\,680 \pm 353$ ans cal BP, puis on trouve un corail âgé de $247\,346$ ans cal.BP à 3m (figure 7).

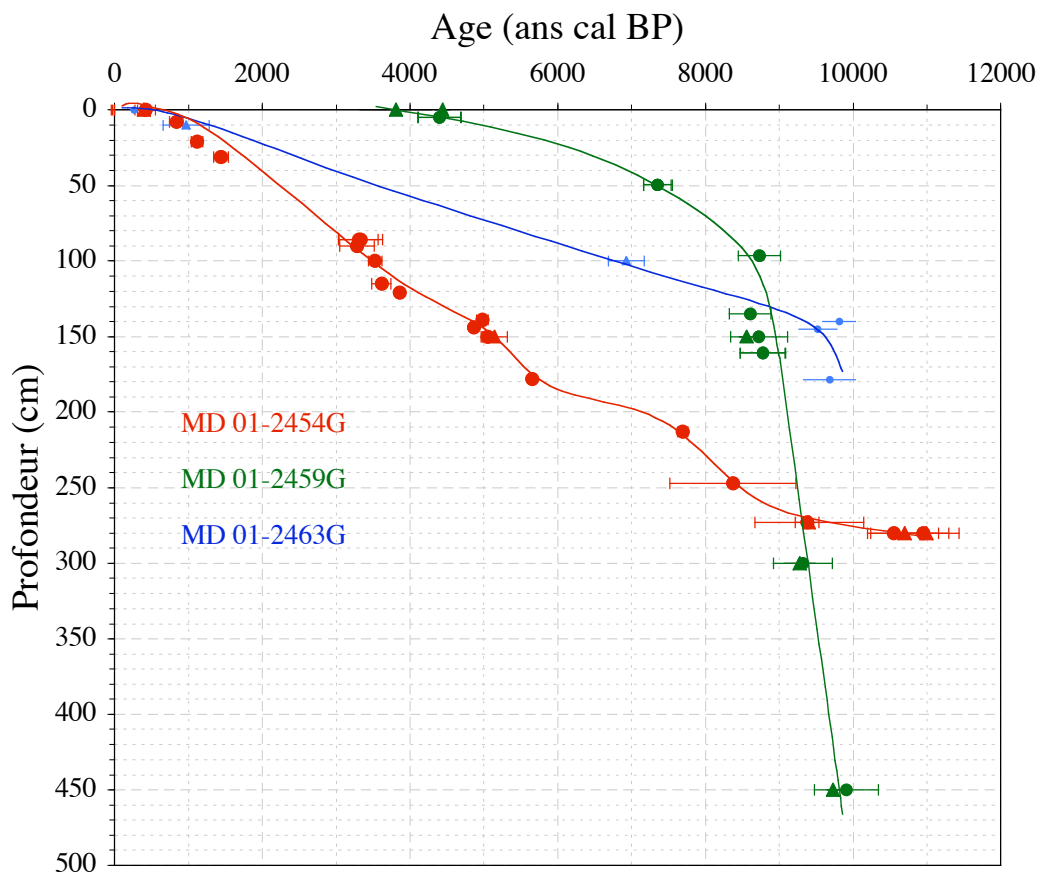
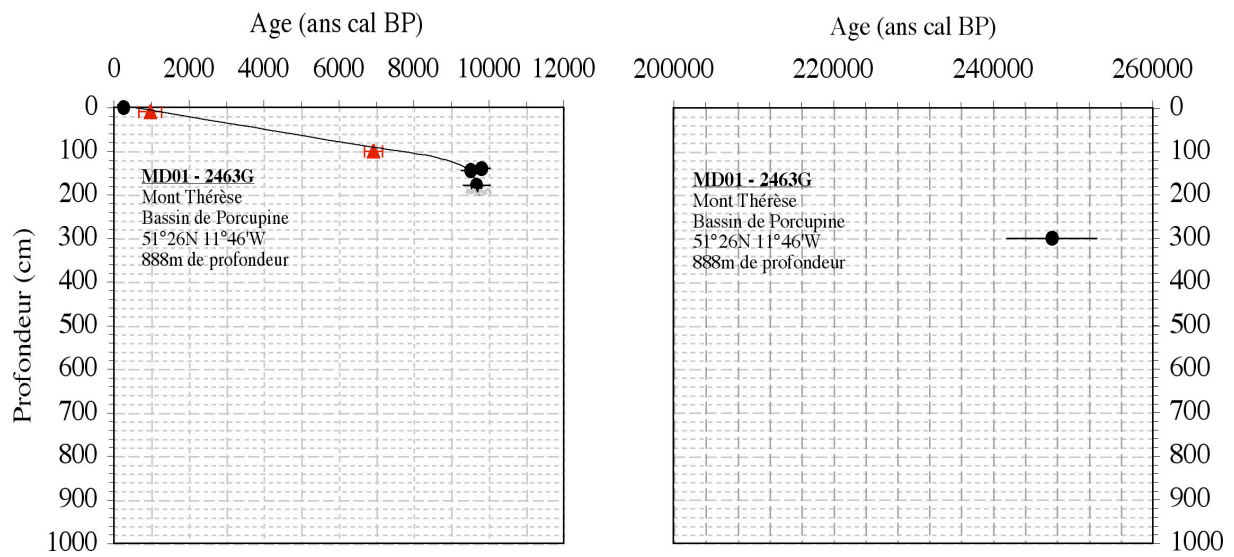
Les taux moyens d'accumulation estimés avec les datations des coraux sont donc à peu près similaires (de 19 à 28 cm/ka) d'une carotte à l'autre, entre 9378 ± 160 ans cal. BP et nos jours pour la MD 01-2454G, entre 7355 ± 194 et 3808 ± 6 ans cal BP pour la MD 01-2459G et entre 9811 ± 222 et 261 ± 40 ans cal BP pour la MD 01-2463G. Cela pourrait suggérer que pour le chenal de Rockall (MD 01-2454G et MD 01-2455G) et le bassin de Porcupine (MD 01-2459G et MD 01-2463G), les conditions environnementales étaient peu différentes au moins sur les derniers 7000 ans.

De plus, on remarque que pour les carottes MD 01-2454G, 55G et 59G les coraux datés les plus anciens sont tous à peu près contemporains, avec des âges allant de $10\,948 \pm 350$ à $9\,728 \pm 75$ ans cal BP. Seule la carotte MD 01-2463G présente un corail d'âge plus ancien ($247\,346 \pm 5600$ ans cal BP).

La base indurée rencontrée par le carottier lors du prélèvement des carotte MD 01-2454G et 55G nous empêche d'explorer la structure plus profonde des monts alors que leur hauteur de plusieurs centaines de mètres suggère une accumulation carbonatée bien plus longue que 3m et plus ancienne que 10 000 ans. La carotte MD 01-2463G offre la possibilité d'explorer ce qui s'est passé avant ce dernier épisode d'accumulation de coraux.

Figure 7 (pages suivantes): (a) Diagrammes présentant l'âge des coraux mesurés par $^{230}\text{Th}/\text{U}$ (rond noirs) et ^{14}C (triangles rouges) et présentés en ans cal. BP par rapport à leur profondeur dans les carottes MD 01-2454G, MD 01-2459G et MD 01-2463G. (b) Diagramme récapitulatif des âges en fonction de la profondeur dans les carottes sur les derniers 12 000 ans.





(b)

4. L'enregistrement de la carotte MD 01-2463G

a) Âges des coraux

Les datations $^{230}\text{Th}/\text{U}$ montrent que les coraux de cette carotte sont d'âge Holocène au moins sur les 178 premiers cm de la carotte (tableau 2 et figure 7). Par contre, le corail daté à 300cm montre un âge de 247 500 ans représentatif du stade isotopique 7. Cette carotte contient donc la même séquence d'accumulation de corail que les autres entre 10 000 ans cal. BP et l'actuel mais celle-ci repose directement sur des coraux du stade isotopique 7.

b) Analyses isotopiques

Afin de mieux comprendre la structure de la carotte MD 01-2463G, des analyses isotopiques ont été faites sur les coraux et les foraminifères.

Les analyses isotopiques pratiquées sur les coraux ont permis de calculer les $\delta^{18}\text{O}_i$ de l'aragonite à l'équilibre isotopique avec l'eau de mer en supposant un $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ constant et égal au $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ actuel (1,3‰PDB)³ (tableau 3). Les valeurs $\delta^{18}\text{O}_i$ ainsi obtenues, sont, dans tous les cas, typiquement interglaciaires, variant de 1,74 à 3,18‰ et similaires à celles obtenues à partir des coraux de la MD 01-2454G⁴.

De même, la composition isotopique des foraminifères planctoniques et benthiques a été mesurée sur les mêmes espèces que pour la MD 01-2454G⁵ (*G. bulloides*) et (*P. arimenensis*) mais aussi sur d'autres foraminifères benthiques : *Cibicides sp.* et *Melonis barleanum* car l'occurrence des *P. arimenensis* était parfois insuffisante pour effectuer les mesures.

Les valeurs $\delta^{18}\text{O}$ des foraminifères ont été corrigées du fractionnement biologique (+0,64‰ pour *P. arimenensis* et *Cibicides sp.* et +0,26‰ pour *M. barleanum*) (figures 8 et 9).

³ Voir Chapitre I

⁴ Voir chapitre II

⁵ Voir Chapitre II

Niveau	N	Pente	Ordonnée à l'origine	R ²	$\delta^{18}\text{O}_i$	$\delta^{18}\text{O}_i$ (calcite)
144	6	0,35±0,04	2,48±0,01	0,94	2,97	2,17±0,08
161	16	0,46±0,02	2,6±0,04	0,98	3,244	2,44±0,09
178	11	0,45±0,02	2,66±0,04	0,98	3,29	2,49±0,07
274	9	0,44±0,01	2,70±0,05	0,99	3,316	2,52±0,06
280	8	0,57±0,04	3,18±0,17	0,97	3,978	3,18±0,09
301	8	0,41±0,01	2,26±0,04	0,99	2,834	2,03±0,06
328	7	0,32±0,04	2,11±0,08	0,93	2,558	1,76±0,06
332	5	0,37±0,02	2,27±0,02	0,99	2,788	1,99±0,05
347	7	0,41±0,02	2,1±0,09	0,99	2,674	1,87±0,06
356	8	0,38±0,05	2,01±0,31	0,89	2,542	1,74±0,07
363	6	0,41±0,02	2,41±0,04	0,99	2,984	2,18±0,06
390	3	0,39±0,00	2,32±0,01	0,99	2,866	2,07±0,01

Tableau 3 : Résultats des analyses isotopiques de coraux profonds de la carotte MD 01-2463G. Niveau = profondeur à laquelle se trouve le corail dans la carotte ; N = nombre d'analyses isotopiques pratiquées sur l'échantillon ; Paramètres de la droite de régression formé par l'ensemble des points de chaque échantillon (pente et ordonnée à l'origine), Coefficient de corrélation, valeur $\delta^{18}\text{O}$ calculée à partir de la droite de régression pour un $\delta^{13}\text{C} = \delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, valeur $\delta^{18}\text{O}_i$ corrigée du fractionnement aragonite-calcite pour permettre la comparaison avec les foraminifères calcitiques.

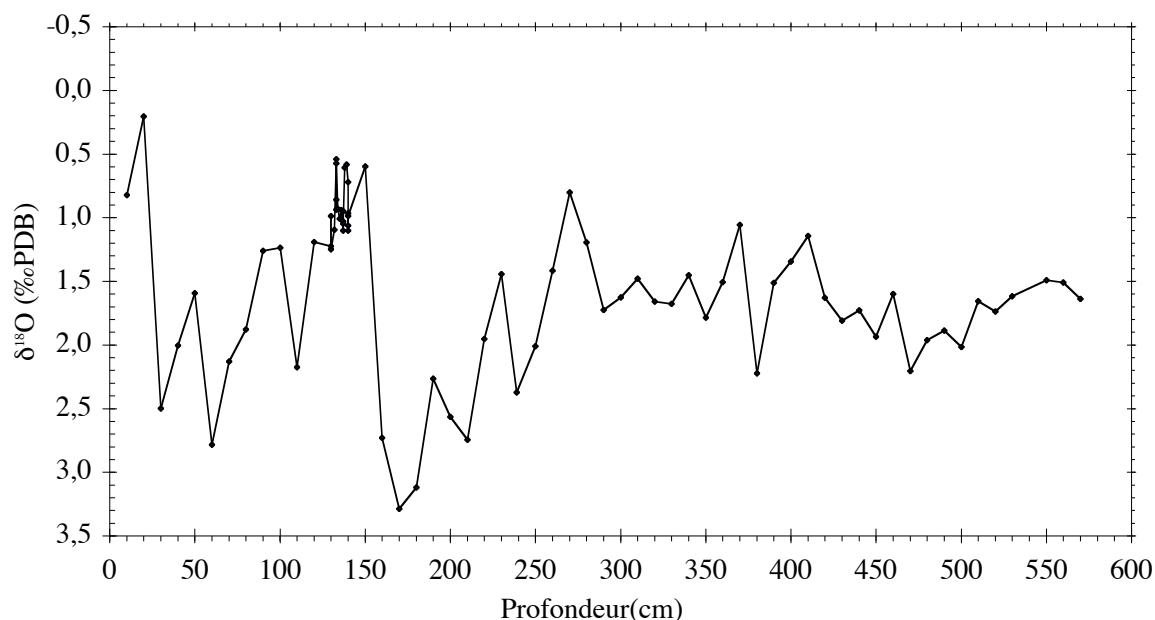


Figure 8 : Variations des valeurs $\delta^{18}\text{O}$ des foraminifères planctoniques (*G. bulloides*) de la carotte MD 01-2463G en fonction de la profondeur dans la carotte.

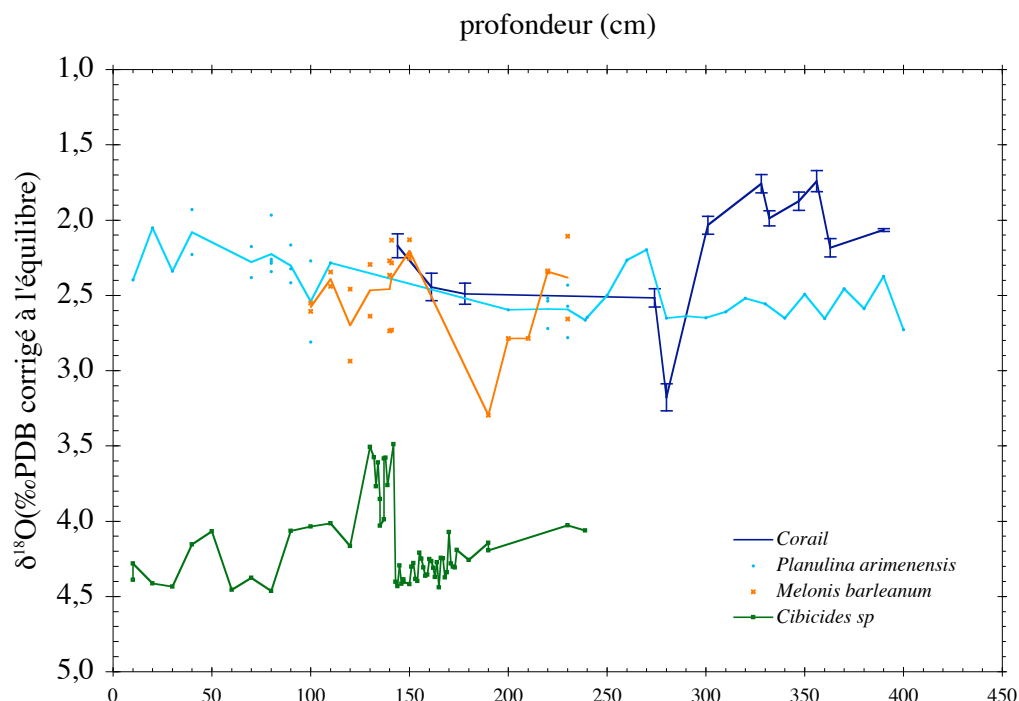


Figure 9 : Variations des valeurs $\delta^{18}\text{O}$ des foraminifères benthiques (*P. arimenensis*, *M. barleanum*, *C. wuellerstorfi*) et des coraux (*L. pertusa*) de la carotte MD 01-2463G en fonction de la profondeur dans la carotte.

Le signal isotopique des foraminifères planctoniques montre une forte variation en $\delta^{18}\text{O}$ (de 0,21‰ à 3,29‰ vs PDB) sur les 400 premiers centimètres de la carotte. Les valeurs $\delta^{18}\text{O}$ pour les 20 premiers centimètres (entre 0,2 et 0,7‰ vs PDB) correspondent aux valeurs attendues pour la période actuelle (0,35‰ à 15,5°C – température de surface d'été). Si on attribue la variation isotopique à la transition glaciaire/interglaciaire, l'augmentation de 3‰ des valeurs $\delta^{18}\text{O}$ des foraminifères planctoniques se traduit par une diminution de température de l'ordre de 8°C en tenant compte des effets de l'augmentation du volume des glaces (1,1‰) et en négligeant les variations locales de salinité. Ce résultat est cohérent avec les estimations de variation de température de surface entre le dernier maximum glaciaire et la période actuelle (Chapman et al. 2000). Cependant, le signal isotopique (figure 8) ne présente pas l'allure typique des alternances de stades isotopiques.

La comparaison des signaux isotopiques tirés des diverses espèces benthiques met en évidence la présence dans les mêmes intervalles de profondeur à la fois de *P. arimenensis* et *M. barleanum* et *Cibicides sp.* Alors que les *P. arimenensis* et *M. barleanum* ont des valeurs

isotopiques typiques de l'Holocène pour ce site ($\sim 1,5\text{--}2\text{‰}$ PDB), et similaires à celles mesurés dans les coraux profonds (figure 9), les *Cibicides sp.*, donnent des valeurs isotopiques de type glaciaire ($\sim 3,8\text{‰}$ PDB). La simultanéité de ces signaux très différents n'est pas cohérente et montre très clairement une forte perturbation de ces environnements sédimentaires.

c) Perturbations sédimentaires et scénario de mise en place des coraux

Deux datations ^{14}C AMS ont été faites par BETA ANALYTIC Inc. (Miami, U.S.A.) sur les *G. bulloides* de la carotte à 145 et 161cm afin de comparer les âges des foraminifères avec ceux des coraux et ainsi mieux comprendre les processus de mélanges ayant lieu dans la carotte.

A 145cm les *G. bulloides* sont datés à $11\,225 \pm 385$ ans cal BP, marquant la transition entre la dernière période glaciaire et l'Holocène, alors que les coraux donnent un âge de $9\,576 \pm 254$ ans cal BP (figure 10). A 161cm l'âge des *G. bulloides* est estimé à $15\,030 \pm 640$ ans cal. BP, contre $9\,680 \pm 353$ ans cal BP pour les coraux à 178cm (figure 10). Dans les deux cas les valeurs isotopiques obtenues pour les coraux ou les foraminifères sont cohérentes avec les âges mesurés à ce niveau. Cependant, les coraux et les foraminifères planctoniques ne sont pas contemporains les uns des autres.

Le signal isotopique des foraminifères benthiques indique que les *P. arimenensis* et *M. barleanum* sont d'âge holocène comme le sont les coraux, alors que les *Cibicides sp.* sont contemporains des *G. bulloides* et enregistrent le dernier épisode glaciaire.

Si on considère que les extremums des valeurs isotopiques mesurées sur les foraminifères benthiques de la carotte MD 01-2463G sont représentatifs des valeurs moyennes pour l'Holocène et le glaciaire, alors la comparaison des deux donne un écart d'environ 2‰. 1,1‰ de cette valeur est imputable à la baisse du niveau marin en période glaciaire. Il en résulte 0,9‰ imputables aux changements de température et de salinité de l'eau de mer. Cet écart isotopique se traduit en terme de température par une différence de température d'environ 4°C (d'après l'équation des paléo-températures de Shackleton et al. (1974) en faisant l'hypothèse de variations de la salinité nulles pour ce site, à 888m de profondeur, entre le dernier maximum glaciaire et l'actuel). Ce résultat est cohérent avec les résultats publiés par Labeyrie et al. (1992).

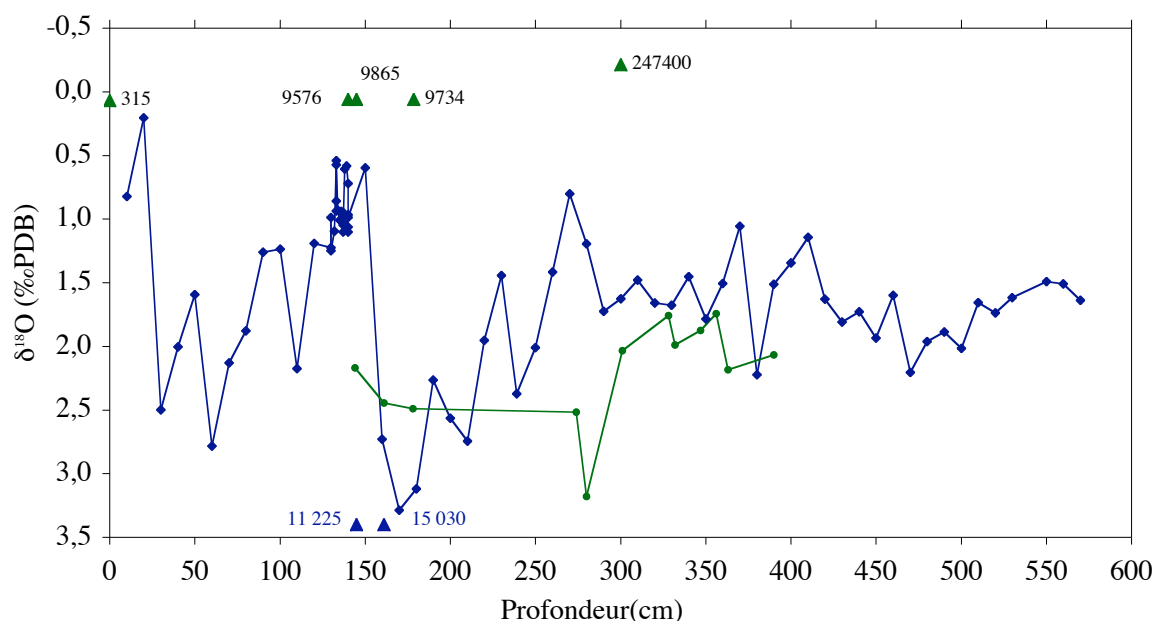


Figure 10 : Variations des valeurs $\delta^{18}O$ des foraminifères planctoniques (*G. bulloides*) en bleu, et des coraux (*L. pertusa*) en vert, de la carotte MD 01-2463G en fonction de la profondeur dans la carotte. Les résultats des datations ($^{230}Th/U$ pour les coraux et ^{14}C pour les foraminifères) sont notés respectivement en vert et en bleu.

Les perturbations sédimentaires et le décalage des âges des coraux par rapport au sédiment peuvent être expliqués par une subsidence progressive des coraux dans le sédiment, comme dans un des scénarios proposés pour expliquer les différences d'âge entre les foraminifères et les coraux de la carotte MD 01-2454G⁶.

N'ayant pu dater aucun corail entre le stade isotopique 7 et 10 000 ans cal. BP entre 179 cm et 300 cm, on peut supposer qu'aucun corail ne s'est développé durant cette période, tandis que l'enregistrement isotopique des foraminifères atteste la continuation de la sédimentation au moins durant la dernière période glaciaire. Ceci est confirmé par la présence de drop-stones de 1 à 3cm de diamètre entre 145 et 180 cm. Ces drop-stones attestent de l'arrivée d'icebergs transportant les produits de l'érosion continentale sous leur avancée. Ainsi, les coraux du stade isotopique 7 ont été progressivement ensevelis par le sédiment, puis, lorsque les conditions favorables au développement des coraux sont revenues, ces derniers se sont de nouveau développés en surface. Sous leur poids grandissant, ils se seraient ensuite enfoncés

petit à petit dans le sédiment, créant des mélanges, jusqu'à reposer sur la matrice plus solide constituée des squelettes des coraux du stade isotopique 7 (figure 11). Une hypothèse alternative consisterait à éroder les sédiments superficiels avant la re-colonisation des coraux. Ce qui leur permettrait d'avoir un support solide pour se fixer : les coraux du stade 7.

Finalement, cet enregistrement montre que la carotte MD 01-2463G contient la même séquence de croissance des coraux que celle mise en évidence dans les autres monts carbonatés entre environ 10 000 ans jusqu'à nos jours. La séquence de croissance précédente identifiée dans cette carotte remonte au stade isotopique 7. Les coraux semblent donc ne se développer que durant certaines périodes.

5. Périodes favorables à la croissance des coraux profonds

La dernière période favorable au développement des coraux aurait commencé il y a environ 10 000 ans. La carotte MD 01-2463G ne montre pas de corail entre les coraux du stade isotopique 7 et environ 10 000 ans (le premier corail daté appartenant à cette séquence présente un âge de 9811 ± 222 ans cal BP). L'accumulation des coraux n'est donc pas régulière tout au long de la carotte. Quant aux autres carottes, prélevées plus au nord dans le bassin de Porcupine ou le chenal de Rockall, elles ne contiennent pas de corail antérieur à ~10 000 ans cal.BP.

⁶ Voir Chapitre II

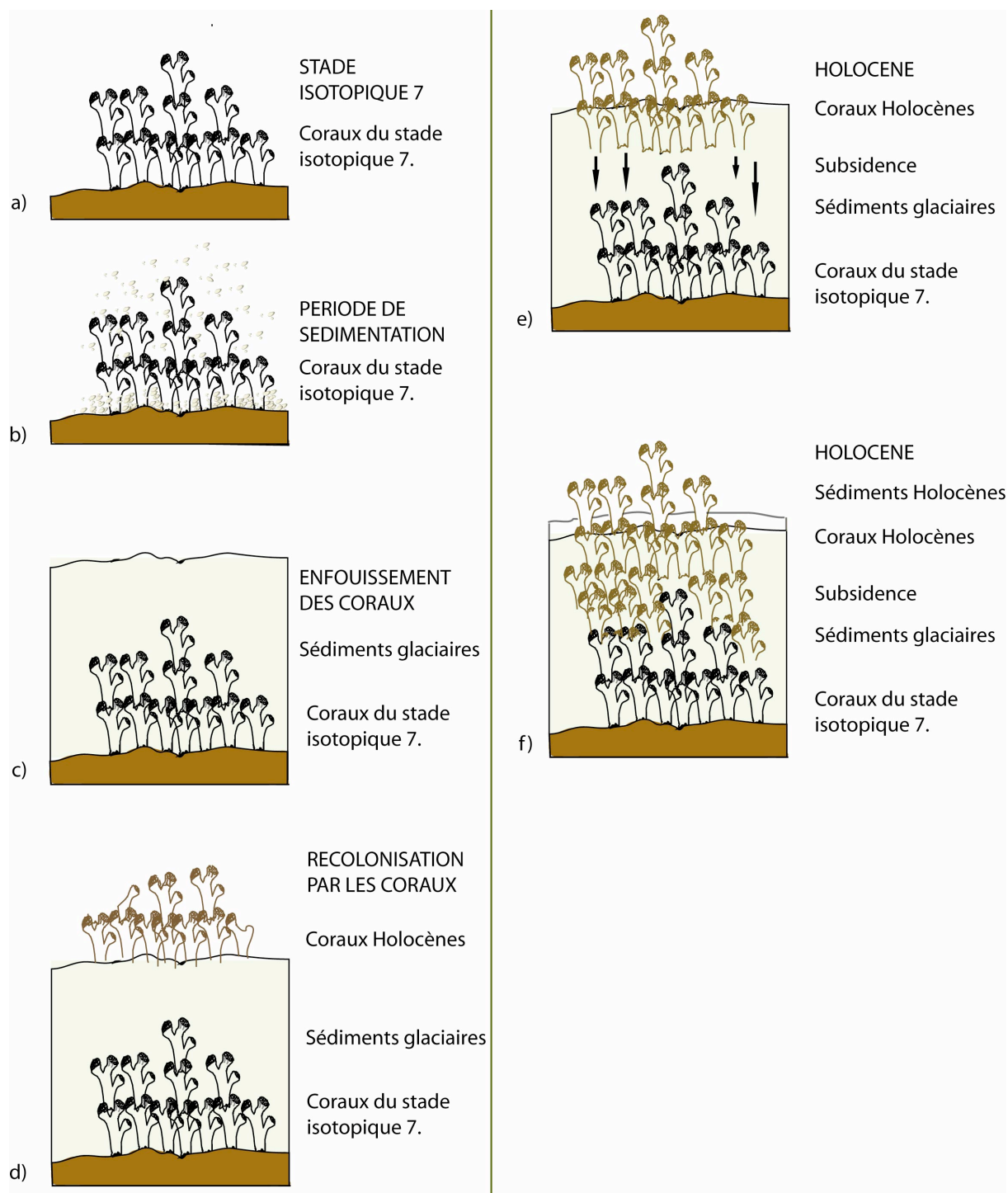


Figure 11 : Hypothèse d'accumulation des coraux dans la carotte MD 01-2463G. a) les coraux du stade isotopique 7 se développent ; b) lors d'une période de forte sédimentation (c) les coraux sont enfouis et ne peuvent plus se développer ; d) au début l'Holocène les coraux se réinstallent sur le sédiment ; e) mais ils descendent progressivement dans la colonne sédimentaire sous leur poids* ; f) Finalement, les coraux Holocène se retrouvent juste au dessus des coraux du stade isotopique 7.

* Une autre alternative consiste à faire intervenir une érosion du sédiment superficiel, dégageant ainsi en partie des coraux du stade 7 qui constituent un support solide pour l'implantation de nouvelles larves au début de l'Holocène.

a) Enregistrement de la carotte MD 01-2459G

Les coraux de la carotte MD 01-2459G forment une séquence comprise entre le sommet de la carotte et 5,35m. En dessous de cette séquence, on trouve un sédiment blanchâtre, fortement carbonaté et contenant un grand nombre d'empreintes de squelettes coralliens dissous ou partiellement dissous et recristallisés (figure 12). En raison de la diagenèse apparente ayant affecté le sédiment, l'ouverture des systèmes isotopiques empêche les datations par mesures ^{14}C et $^{230}\text{Th}/\text{U}$. L'âge des coraux qui ont subi cette diagenèse ne peut donc pas être connu.

Ce sédiment carbonaté est présent sur 5,44m, puis on trouve un substrat compact et dur que le carottier n'a pas pu transpercer. Cette base consolidée se retrouve aussi sur les sites des carottes MD 01-2454G et 55G (figure 13).

b) La base des carottes

Une campagne de prélèvements de boîte-cores a été menée en 1998 (Campagne ENAM) et elle a permis d'échantillonner la base consolidée qui sert de support à de nombreux coraux dans Porcupine. Cette base dure a aussi pu être observée lors de la campagne Polarstern ARK-XIX/3a ROV (Wheeler et al. 2005). Elle contient de nombreux débris de coraux de mollusques et de foraminifères partiellement dissous dans une gangue de carbonate secondaire, probablement précipité par diagenèse. Par analogie, on suppose que la base des carottes MD 01-2454G, 55G et 59G constitue un enregistrement diagenétique de même ordre.

Figure 12 (page suivante) : Images Scopix⁷ (Van Rooij et al. 2002) (DGO, Université Bordeaux I) de la carotte MD 01-2459G. Le trait rouge marque la fin de l'occurrence des coraux dans la carotte au profit du sédiment compact et carbonaté contenant des débris de squelette de coraux re-cristallisés.

⁷ Voir Annexe Rapport des radiographies des carottes GEOMOUND



MD 01-2459G IMAGES SCOPIX (DGO, Université Bordeaux I)

Finalement, ce support carbonaté compact laisse penser qu'il s'agit de l'étape ultime de la diagenèse observée entre 5,35 et 10,79m dans la carotte MD 01-2459G. Ainsi, la carotte MD 01-2463G qui se trouve la plus au sud (51°26'N) ne montre pas de phénomène diagenétique, la carotte MD 01-2459G (52°18'N) montre une première phase de diagenèse n'aboutissant à la formation compacte et solide que très en profondeur (à 10,79m), alors que les carottes MD 01-2454G et 55G que l'on retrouve plus au nord (55°33'N) repose directement sur la base carbonatée consolidée (figure 13).

L'origine de ces processus de diagenèse reste inconnue et les processus eux-mêmes ne sont pas définis. Puisqu'aucun schéma systématique marquant une transition progressive d'un état frais à un état diagenétique ne peut être observé en fonction de la profondeur des coraux dans les carottes, il paraît peu réaliste d'envisager une diagenèse graduelle liée à la compaction du sédiment. Par conséquent, il semble cohérent d'attribuer ces épisodes diagenétiques à des périodes non favorables à la croissance des coraux.

6. Une histoire des monts carbonatés du bassin de Porcupine et du chenal de Rockall

a) Absence de corail durant le dernier épisode glaciaire dans le bassin de Porcupine et dans le chenal de Rockall

Aucune des carottes étudiées ne présente de corail d'âge glaciaire. De même, des débris de coraux éboulés retrouvés dans les carottes sédimentaires prélevées le long des flancs des monts confirment ce résultat : aucun des âges mesurés par $^{230}\text{Th}/\text{U}$ sur ces coraux n'est d'âge glaciaire ou ne date de la dernière transition glaciaire/interglaciaire. Pourtant, malgré leur sédimentation complexe, comme cela a été observé pour la carotte MD 01-2455G, les coraux que l'on retrouve dans ces carottes sont représentatifs des différentes périodes de croissance des coraux au sommet des monts et les âges mesurés sont toujours compris entre 0 et ~10 000 ans cal BP.

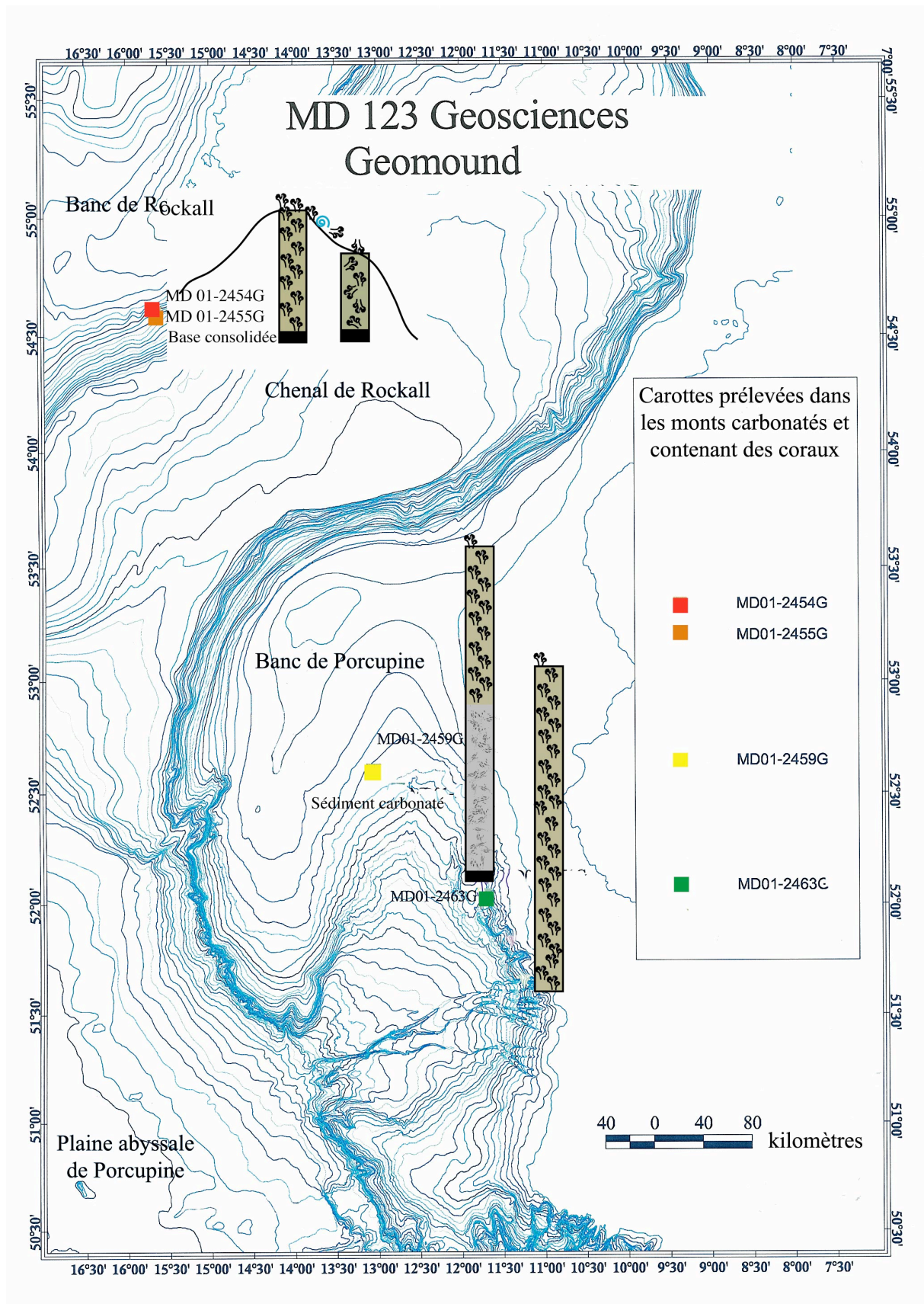


Figure 13.: Carte montrant les différentes morphologies des carottes selon leur emplacement géographique. La carotte MD 01-2463G présente des coraux en continu sur deux séquences : une du stade 7 et l'autre Holocène ; la carotte MD 01-2459G présente une base consolidée carbonatée, une

séquence sédimentaire compacte et carbonatée puis une séquence Holocène de coraux ; les carottes MD 01-2454 et 55G présentent des bases consolidées et des séquences de coraux holocènes.

En revanche, les études récentes de Schröder-Ritzrau et al. (2005) ont mis en évidence la présence de nombreux coraux d'âge glaciaire sur la marge continentale européenne et nord africaine en dessous de 50°N environ (figure 14). Ces coraux datés par mesures des rapports $^{230}\text{Th}/\text{U}$ donnent des âges allant de 11 170±180 ans cal BP (47°33'N ; 07°15'W) à plus de 53 000 ans cal.BP (30°09'N ; 14°44'W). Certains coraux présentent un âge de 20 870±185 ans cal BP, représentatif du dernier maximum glaciaire. En outre des coraux d'âge glaciaire ont pu être identifiés et datés en Mer Méditerranée (Schröder-Ritzrau et al.,2005).

Paradoxalement, les coraux qui ont été identifiés dans le bassin ouest Atlantique au niveau des Bermudes entre 1680 et 1830m de profondeur sont exclusivement glaciaires, leur age varie entre 11 860 et 15 400 ans cal BP pour 6 échantillons (Schröder-Ritzrau et al.,2003).

b) Déplacement des conditions favorables à la croissance des coraux pendant la dernière période glaciaire

L'absence de coraux d'âge glaciaire identifiés au delà de 50°N et leur présence au sud de cette latitude suggèrent un déplacement des conditions favorables à leur développement. En effet, la retraite glaciaire des coraux vers les latitudes plus tempérées pourrait s'expliquer par les modifications hydrologiques consécutives au changement du climat.

Durant le dernier épisode glaciaire, l'hémisphère nord enregistre une diminution importante des températures des eaux de surface à intermédiaires (Labeyrie et al. 1992). La proximité de la couverture de glace écossaise et irlandaise pendant le dernier maximum glaciaire, favorise l'arrivée de matériel détritique d'origine continentale dans le bassin de Porcupine (Rüggeberg et al. 2005) comme l'attestent les drop-stones trouvés dans la carotte MD 01-2463G (figure 15). La présence de glace pourrait aussi être un frein potentiel aux mélanges saisonniers qui apportent les éléments nutritifs en profondeur jusqu'aux coraux en fonction de l'hydrographie locale.

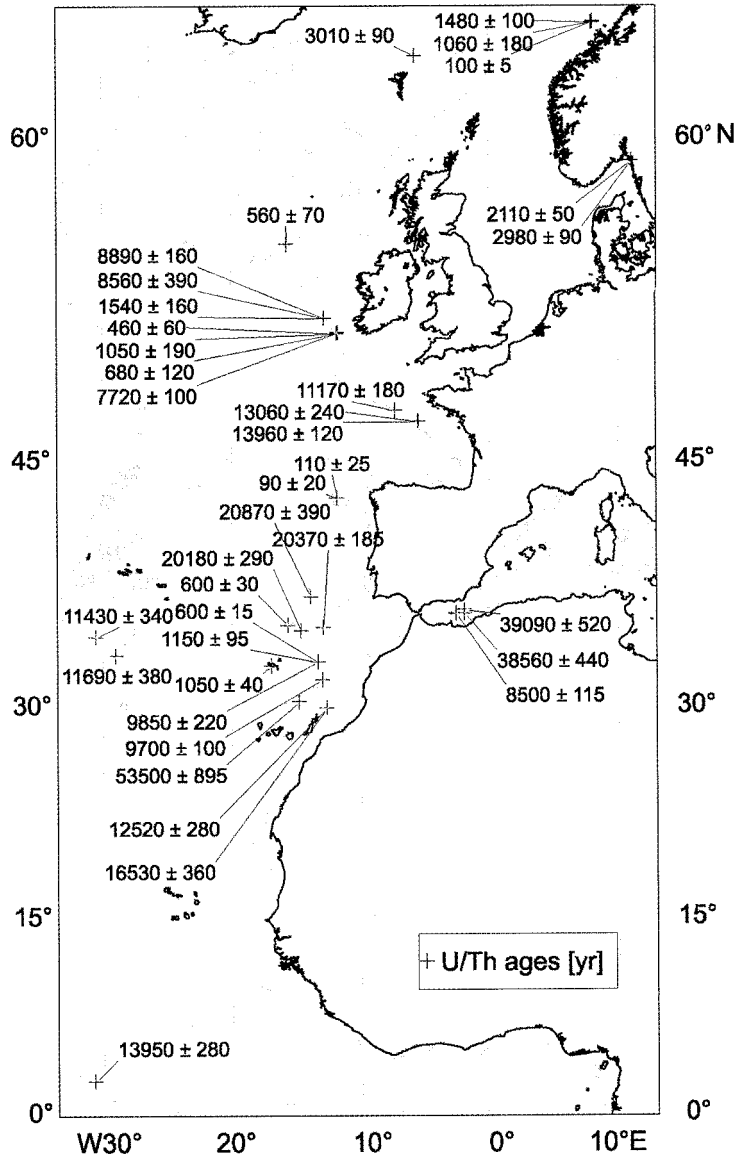


Figure 14 : Figure extraite de Schröder-Ritzrau et al. (2005), mettant en évidence les âges des coraux prélevés à différentes localités dans l'Atlantique Nord, la Mer Méditerranée, et la Mer de Norvège.

Le dernier épisode glaciaire est aussi caractérisé par une diminution de la formation d'eaux profondes nord-atlantique (NADW) (Duplessy et al. 1988). La formation de ces eaux se trouve d'ailleurs probablement déplacée vers de plus basses latitudes, dans le bassin islandais (Sarnthein, 1993), c'est à dire à proximité du chenal de Rockall (figure 16). De plus, la convection qui les forme est moins profonde et n'affecte plus que les 2000 premiers mètres de la colonne d'eau (Duplessy et al. 1988). La circulation océanique étant modifiée et ralentie, les eaux de la Méditerranée (MOW) se répandent moins dans l'Atlantique et leur influence ne

se fait plus ressentir au delà de 40°N (Schönfeld, 2000). De par son importante salinité, le noyau principal à composante méditerranéenne se retrouve plus en profondeur qu'à l'actuel (Schönfeld, 2000). Il est aussi probable que la baisse du niveau marin ait entraîné une diminution du volume d'eau méditerranéenne débordant dans l'Océan Atlantique. D'ailleurs Nelson et al. (1999) et Sierro et al. (1999) ont d'ailleurs montré une intensification de la MOW suivant les périodes de hausse du niveau marin.

Par ailleurs la diminution de l'arrivée d'eau méditerranéenne vers le Nord occasionnerait aussi une diminution des courants de pente qui longent la marge continentale européenne, favorisant la sédimentation qui ensevelit les coraux (White 2003).

Ces modifications significatives des conditions hydrographiques ressenties dans le bassin de Porcupine et le chenal de Rockall appuient l'hypothèse d'un arrêt de la croissance des coraux au delà de 50°N pendant le dernier épisode glaciaire.

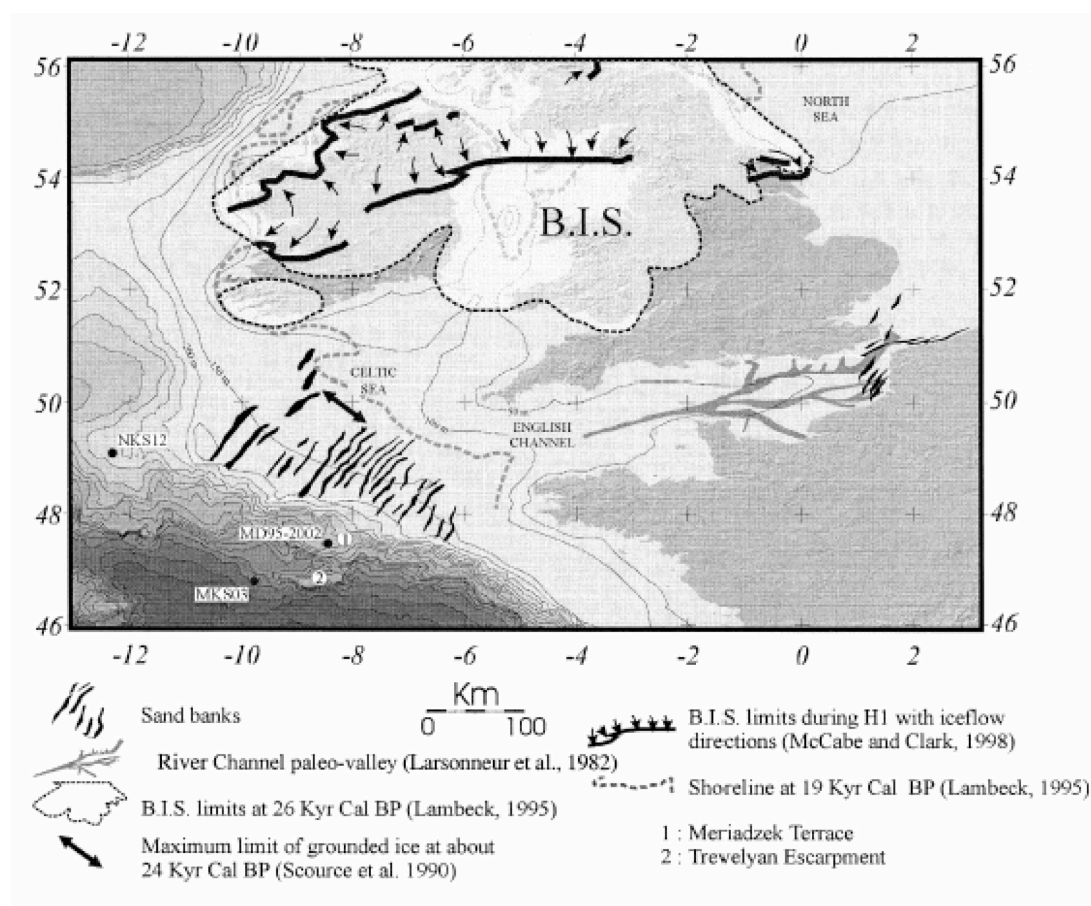


Figure 15: Figure extraite d'Auffret et al. (2002) montrant l'importance de la couverture de glace et ses flux au niveau de l'Angleterre et de l'Irlande.

c) Impacts sur la structure des monts carbonatés

S'il est clair que les coraux ne se développent pas en période glaciaire dans la carotte MD 01-2463G, pour les autres carottes analysées ce résultat est moins évident. Avant 10 000 ans cal BP, ces carottes contiennent du sédiment et des coraux plus ou moins dissous et remaniés selon la latitude à laquelle se trouve le mont carbonaté considéré. Ces processus diagenétiques pourraient aussi être consécutifs aux conditions glaciaires. En effet, la diagenèse observée semble d'autant plus importante que le site est nordique, donc proche des conditions hydrologiques les plus perturbées en période glaciaire par rapport à la période actuelle.

Si l'hypothèse selon laquelle aucune colonie corallienne ne s'est développée au Nord de 50°N en période glaciaire est vraie, alors ce phénomène de diagenèse affecte des coraux plus anciens, peut-être ceux du stade isotopique 5, puisque certains coraux du mont Propeller ont été daté de cette période (Dorshel et al ; communication orale ; groupe de travail GEOMOUND), ou du stade isotopique 7, comme on en trouve dans la carotte MD 01-2463G.

d) La re-colonisation Holocène

Après les conditions glaciaires qui ont repoussé les coraux aux latitudes plus tempérées, les coraux réapparaissent à ~10 000 ans cal BP, à la fin du Dryas récent dans le bassin de Porcupine et le chenal de Rockall.

Seule la carotte MD 01-2459G montre un taux d'accumulation beaucoup plus important au début de cette re-colonisation entre ~10 000 ans cal BP et ~8200 an cal BP. Cependant, le taux d'accumulation de la MD 01-2454G pour cette période n'est contraint que par 2 points car la provenance des coraux du core cutter peut être discutable. Et le nombre de données entre 10 000 et 8000 ans cal BP est largement insuffisant dans la MD 01-2463G pour pouvoir définir un taux d'accumulation sur cette période. Par conséquent, on ne dispose pas d'élément de comparaison.

Ce changement de taux d'accumulation des coraux intervient au moment d'un événement climatique bien connu et qui correspond à l'aboutissement de la fonte de la calotte Laurentide. Pour vérifier l'influence de cet événement climatique sur la croissance des coraux, il faudrait mieux contraindre le taux d'accumulation des coraux à cette période dans plusieurs carottes différentes.

A partir d'au moins 7355 ans, tous les sites du bassin de Porcupine et du chenal de Rockall enregistrent le même taux d'accumulation de coraux. Néanmoins, les âges des colonies de *Lophelia pertusa* se développant actuellement en mer de Norvège n'excèdent pas 3000 ans (Schröder-Ritzrau et al. 2005). Ceci suggère une extension progressive de la répartition des coraux vers le Nord, très probablement liée à la mise en place de la circulation actuelle (figure 16) (DeMol et al. 2005).

7. Les conditions hydrographiques favorables au développement des coraux profonds de la marge continentale ouest européenne

Les premiers résultats des analyses structurales et chronologiques des carottes du bassin de Porcupine et du chenal de Rockall ont mis en évidence la sensibilité des coraux aux changements hydrographiques. Les coraux profonds et particulièrement les *Lophelia pertusa* ne se développent donc que sous certaines conditions environnementales.

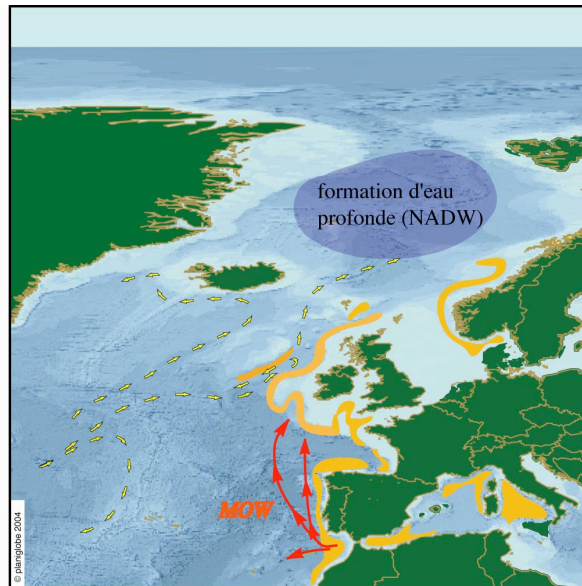
a) Température et salinité

Les études publiées par Freiwald et al. (2002) ont tenté de répertorier les facteurs favorisant l'installation et le développement de ces coraux. Ils ont ainsi déterminé une gamme de température allant de 6 à 12,5°C pour l'ensemble des *Lophelia pertusa* de l'Atlantique nord et de la mer de Norvège.

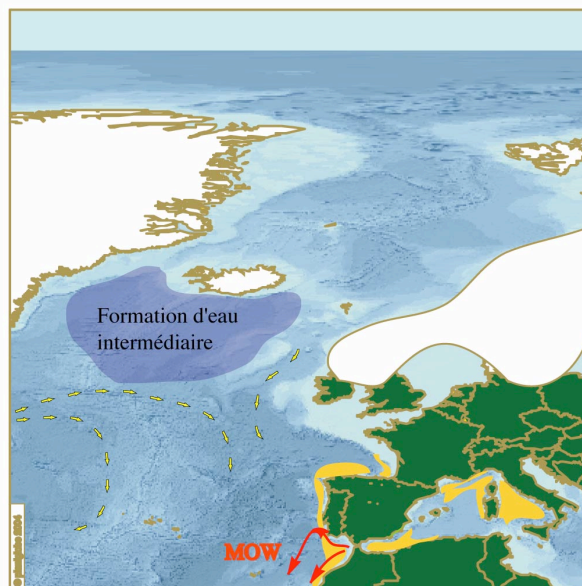
Sachant que la température actuelle dans le bassin de Porcupine à 888m de profondeur (profondeur de la carotte MD 01-2463G) est d'environ 8,5°C, et que les données isotopiques des foraminifères benthiques à ce site indiquent une baisse de la température de 4°C entre la dernière période glaciaire et la période actuelle⁸, cela signifierait que la température à ce site approchait les 4,5°C pendant la dernière période glaciaire. Or, Freiwald et al. (2002) ont montré que la limite inférieure de température à laquelle on trouve les *Lophelia pertusa* est 4°C (à 2000m au large de la péninsule ibérique). Le refroidissement important des eaux en période glaciaire pourrait donc expliquer la retraite des coraux vers les latitudes offrant des eaux plus chaudes.

⁸ Voir page 165

PERIODE FAVORABLE AU
DEVELOPPEMENT DES
CORAUX (TYPE HOLOCENE)



DERNIERE PERIODE GLACIAIRE



SCENARIO DE RECOLONISATION
A PARTIR DE L'EAU
MEDITERRANEENNE

D'après De Mol et al. (2005)

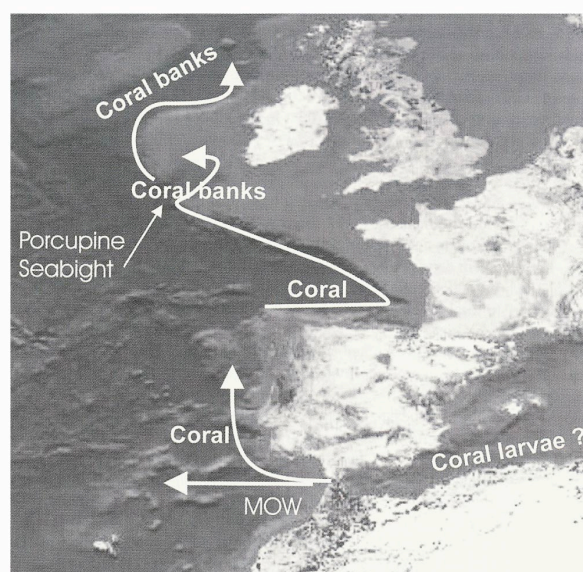


Figure 16 (page précédente): Illustration des configurations hydrographiques actuelle (Holocène) et glaciaire dans le bassin est-atlantique. Les zones riches en coraux sont représentées en orangé, la circulation de surface en flèches jaunes et la sortie d'eau méditerranéenne est représentée en flèches rouges.

Durant la période Holocène on trouve des coraux tout le long des marges continentales européennes, les eaux d'origine méditerranéennes sont dirigées vers le Nord et la convection profonde l'océan se fait dans les mers nordiques ; en période glaciaire, la couverture de glace limite la convection des eaux de surface qui se fait donc plus au sud dans le bassin islandais ; l'eau méditerranéenne est déviée vers le Sud et les coraux ne se développent plus au-delà de 50°N.

De Mol et al. (2005) suggèrent que la re-colonisation des coraux vers le nord soit liée à la présence d'eau méditerranéenne.

Freiwald et al. (2002) ont aussi remarqué la préférence des coraux à se développer dans la masse d'eau la plus salée pour chaque site étudié. C'est probablement pour cette raison que la distribution des coraux profonds de la marge nord-atlantique est étroitement liée à la zone d'influence de l'eau méditerranéenne (MOW) (figure16). Cette masse d'eau apporte une composante chaude et salée qui se mélange aux autres masses d'eau dans le nord de l'Atlantique. Cependant le facteur salinité ne semble pas être limitant puisque la gamme des salinités des eaux dans lesquelles on trouve des *Lophelia* varie de 33‰ en mer de Norvège à 37‰ en Atlantique Nord et à plus de 38‰ en Mer Méditerranée.

b) Influence de la composante méditerranéenne de l'eau

Les coraux se développant sur les monts carbonatés se trouvent dans la zone à minimum d'oxygène (OMZ). Or, la profondeur de cette dernière est susceptible d'avoir changé entre deux périodes climatiques glaciaire/interglaciaire. Par ailleurs, dans le bassin de Porcupine et le chenal de Rockall, la zone à minimum d'oxygène correspond aussi à la profondeur de l'eau d'origine méditerranéenne. Par conséquent, l'influence de cette masse d'eau sur la répartition des coraux nord atlantiques paraît non négligeable.

D'une manière générale ces coraux se développent sous la profondeur limite d'action des vagues, ce qui évite la destruction mécanique de leurs squelettes et sous la thermocline. Cependant, on les trouve uniquement dans des zones particulièrement dynamiques où les

convections hivernales et les vagues internes amènent les éléments nutritifs jusqu'aux coraux (White et al. 2005). Ces courants sont aussi nécessaires pour empêcher l'enfouissement des coraux vivants comme l'on montré De Mol et al. (2005) (figure 17).

White et al. (2003) relie cet hydrodynamisme à la présence de l'eau à composante méditerranéenne et à la morphologie du bassin de Porcupine et du chenal de Rockall.

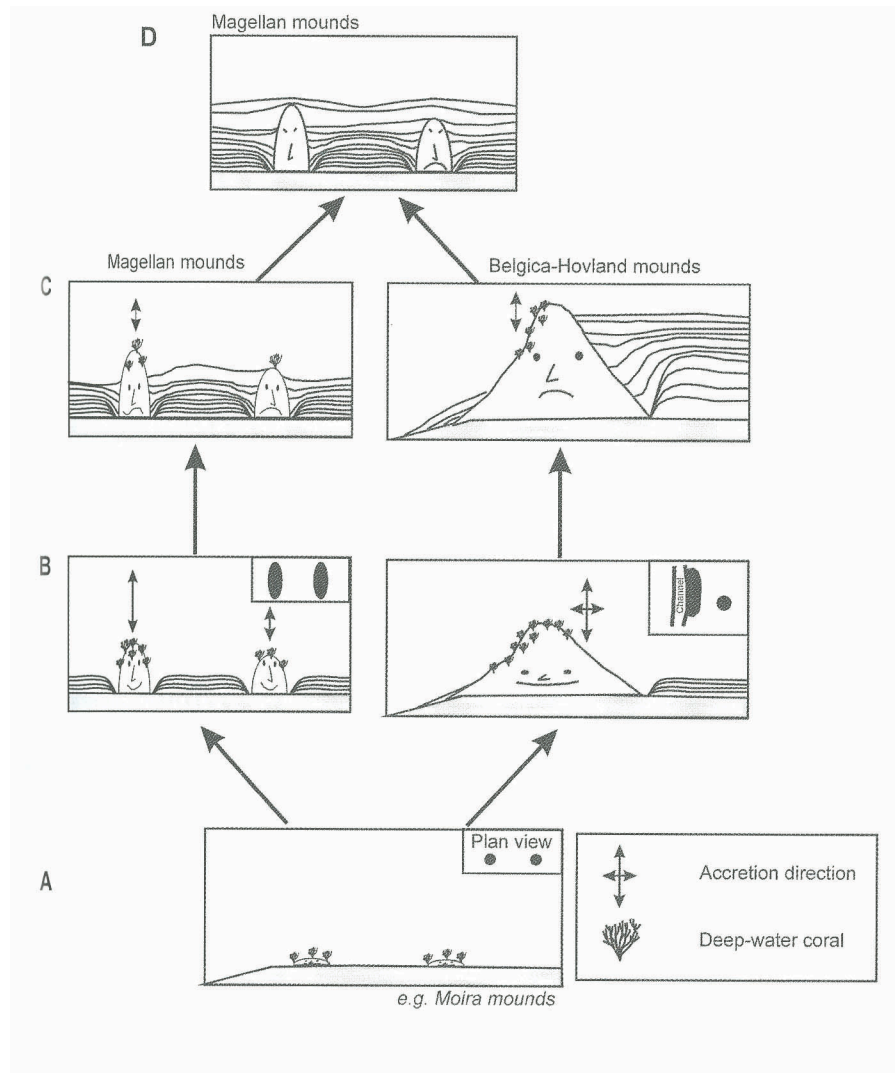


Figure 17 : Schéma extrait de De Mol et al. (2005), montrant l'impact de la sédimentation sur le développement des monts carbonatés. A) les monts se forment, B) ils se développent selon leur position par rapport à la pente continentale, C) lorsque la sédimentation devient trop importante par rapport à la croissance du mont, les coraux sont enfouis, D) et les monts cessent de croître.

Ainsi, l'eau méditerranéenne serait un des facteurs principaux permettant le développement des coraux profonds en Atlantique Nord de par son rôle d'intensification des courants qui

apportent des nutriments (White et al. 2003, 2005). De Mol et al. (2005) suggèrent en outre une origine méditerranéenne des larves ayant colonisé la marge continentale ouest européenne. C'est aussi ce que montrent les analyses faites par Van Rooij et al. (submitted) sur les assemblages de foraminifères dans les sédiments de la province du mont Belgica. Ceci serait donc cohérent avec la disparition des coraux les plus nordiques en période glaciaire et la re-colonisation progressive des coraux vers le nord suivant l'extension des bulles d'eau méditerranéenne dans le nord de l'Atlantique.

Finalement, le suivi des apparitions et disparitions des coraux en Atlantique nord marque l'évolution d'un biotope encore mal défini, mais qui semble étroitement lié à l'importance de l'influence de l'eau méditerranéenne.

8. Conclusions

Les coraux profonds de la marge irlandaise se sont développés au cours de l'Holocène à partir de ~10 000 ans cal. BP. Aucun corail d'âge glaciaire n'a pu être trouvé au delà de 50°N alors que ces derniers sont fréquents sur la marge ibérique et en mer Méditerranée. Les conditions glaciaires aux hautes latitudes ne semblent donc pas propices à la croissance des coraux. De plus elles pourraient favoriser des phénomènes diagenétiques responsables de la formation de substrats carbonatés durs à partir des squelettes des coraux antérieurs.

A partir de 10 000 ans cal. BP les coraux re-colonisent d'abord le bassin de Porcupine et le chenal de Rockall et remontent petit à petit dans les plus hautes latitudes jusqu'en mer de Norvège où ils réapparaissent entre 5000 et 2000 ans cal. BP.

Ces premiers résultats montrent la sensibilité des coraux aux paramètres hydrographiques locaux.

L'unique autre séquence d'accumulation de coraux identifiée dans cette étude date du stade isotopique 7 (~250 000 ans cal.BP), mais des coraux d'âge Eémien ont été aussi retrouvés par Dorshel et al. (communication orale – groupe de travail GEOMOUND). L'occurrence des coraux à ces périodes laisse envisager des conditions hydrographiques comparables à l'actuel

pour les sites de Porcupine et de Rockall durant les stades isotopiques « chauds » 7 et 5. Il faudrait pouvoir analyser d'autres carottes similaires à la MD 01-2463G et resserrer le pas d'échantillonnage de cette dernière pour confirmer cette hypothèse et comprendre pourquoi le stade isotopique 5 n'est pas (ou peu) représenté dans la carotte MD 01-2463G.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES :

Ce sujet de thèse a été formulé en réponse aux attentes actuelles concernant la compréhension des mécanismes en jeu lors des changements rapides du climat pour lesquels les paléo-océanographes manquent d'outils fiables et facilement datables.

Les deux objectifs majeurs de cette étude étaient : d'une part, **l'exploration et la mise au point d'un nouveau matériel paléo-océanographique : les coraux profonds**, et d'autre part, **l'exploitation de ce matériel pour reconstruire la variabilité des eaux de sub-surface à intermédiaire en Atlantique Nord**. En outre, cette étude s'inscrivait dans le cadre des projets européens ECOMOUND GEOMOUND, visant à **décrire et comprendre la formation des écosystèmes coralliens et des monts carbonatés** sur lesquels ils se développent.

- La première étape de mon travail a consisté à tester et mettre au point une méthode permettant l'interprétation du signal isotopique des coraux en terme de paramètres environnementaux (température et/ou salinité).

Les analyses isotopiques pratiquées sur 6 coraux prélevés vivants ont permis de confirmer la régression linéaire existant entre les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$ dans les fibres aragonitiques du corail et la singularité du fractionnement isotopique des centres de calcification. Ces différences de fractionnement isotopique n'étant pas prises en compte dans la méthode de calcul des températures proposée par Smith et al. (2000), il a été nécessaire de reconsidérer cette calibration avec des échantillonnages sélectifs des fibres aragonitiques (micro-échantillons). Les résultats obtenus montrent que **la méthode de calcul des températures de Smith et al. (2000) donne des températures réalistes quel que soit le mode d'échantillonnage**. Cependant, du fait de la meilleure contrainte sur la droite de régression $\delta^{18}\text{O} - \delta^{13}\text{C}$ dans le cas des micro-échantillons, **les résultats sont plus fiables lorsque seules les fibres aragonitiques des coraux sont considérées**.

Cette méthode de calcul des températures s'appuyant sur la composition isotopique des coraux profonds présente deux inconvénients :

- 1/ Elle nécessite un nombre important de mesures (idéalement >10) afin de contraindre au mieux les paramètres de la droite de régression $\delta^{18}\text{O}$ contre $\delta^{13}\text{C}$.

2/ Elle repose sur la connaissance non seulement du $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer ($\delta^{18}\text{O}_w$), comme sur la plupart des carbonates biogéniques utilisés en paléo-océanographie, mais aussi sur la connaissance du $\delta^{13}\text{C}$ du carbone inorganique dissous dans l'eau de mer ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$). Ces contraintes imposent de travailler préférentiellement sur des coraux de grande taille et sur des périodes de temps où les valeurs $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ de l'eau de mer sont connues ou peuvent être obtenues indépendamment des coraux.

- La seconde étape de mon travail a consisté à appliquer la méthode développée précédemment à une série temporelle de coraux profonds pour reconstruire les variabilités hydrologiques des eaux de sub-surface à intermédiaires.

L'application de la méthode de Smith et al. (2000) sur les coraux de la carotte MD 01-2454G prélevée dans le Chenal de Rockall lors de la campagne MD 123 en 2001 a ainsi permis de d'étudier **les variations isotopiques des coraux au cours des derniers 10 000 ans**.

Le cadre chronologique absolu de cette carotte a été défini par les datations $^{230}\text{Th}/\text{U}$ de 18 des 48 échantillons analysés pour cette étude. Dans un premier temps, le $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ a été supposé constant et égal au $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ actuel afin de satisfaire les contraintes de la méthode de détermination du $\delta^{18}\text{O}$ du corail à l'équilibre isotopique avec l'eau de mer.

Les valeurs de $\delta^{18}\text{O}_i$ ainsi calculées, présentent des variations importantes sur les derniers 10 000 ans avec une amplitude d'environ 1‰. Cette amplitude est comparable à l'amplitude des changements hydrologiques mesurés sur le site au cours des 40 dernières années.

Afin d'interpréter ces variations sur le long terme, l'enregistrement isotopique des coraux a été resitué dans son contexte plus global, prenant en compte les interactions océan-atmosphère. Le recoupement des signaux isotopiques des coraux avec ceux d'une stalagmite de l'Ouest de l'Irlande, nous a conduit à interpréter ces variations comme de **larges oscillations climatiques pluri-décennales de type Oscillation Nord Atlantique (NAO) affectant les derniers 5000 ans** au moins.

Parmi ces 'oscillations' deux excursions isotopiques majeures ont été remarquées. La première correspond à une augmentation significative des valeurs de $\delta^{18}\text{O}_i$ calculées lors de l'optimum climatique médiéval (autour de 1000 ans cal. BP). Cette excursion isotopique, a été interprétée comme étant due à une importante arrivée d'eau froide et peu salée venant du Labrador, suggérant une configuration de type NAO très positive.

La seconde excursion positive des valeurs isotopiques a été datée à 5000 ans cal.BP. Comme précédemment, elle a pu être interprétée comme due à une configuration de type NAO très positive. Cependant, la coïncidence de cette excursion du $\delta^{18}\text{O}_i$ calculé avec la diminution du $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ mesuré sur le même site mais plus profonds (Oppo et al. 2003) nous a conduit à considérer cet événement comme un épisode extrême où la formation d'eau profonde devait être ralentie en Mer de Norvège, alors que la convection des eaux du Labrador était prédominante.

Afin de tester ces hypothèses et d'avoir un élément de comparaison in situ, l'enregistrement isotopique des foraminifères de la carotte a été analysé et daté par mesures ^{14}C . Cependant, la comparaison des âges des foraminifères et des coraux a mis en évidence l'absence de concordance entre l'accumulation des coraux et celle des foraminifères. Ces perturbations sédimentaires, confirmés par l'étude d'une autre carotte de même type provenant du bassin de Porcupine, ont montré **la complexité et le manque de fiabilité des enregistrements $\delta^{18}\text{O}$ des foraminifères pour ces sites.**

- La troisième étape a été d'étudier la dynamique de croissance des monts carbonatés et d'évaluer l'impact des changements hydrographiques et environnementaux sur la croissance des coraux.

Les datations absolues par la méthode $^{230}\text{Th}/\text{U}$ de plusieurs coraux prélevés dans 4 monts carbonatés différents ont montré **l'absence de coraux d'âge glaciaire** dans le chenal de Rockall et le bassin de Porcupine dans les séries sédimentaires étudiées. Ces résultats, confrontés aux datations de plusieurs coraux de la marge ibérique et de la mer Méditerranée, ont mis en évidence le retrait des coraux profonds au sud de 50°N pendant la dernière période glaciaire. Les séries les plus récentes ayant commencé à se développer à partir d'environ 10 000 ans cal. BP, le scénario d'une **recolonisation progressive vers le nord depuis 10 000 ans cal BP dans le bassin de Porcupine et le chenal de Rockall jusqu'à 5000-2000 ans cal BP en mer de Norvège** a été proposé.

L'étude morpho-sédimentaire des carottes les plus au Nord a révélé la formation de substrat carbonaté compact, contenant des résidus de squelettes coralliens à la base des séquences de croissances holocènes. Ces observations ont été interprétées comme étant la trace de conditions diagénétiques potentiellement associées aux périodes glaciaires. Lorsque ce substrat carbonaté était absent, des coraux du stade isotopique 7 ont pu être découverts en

dessous de la séquence holocène, suggérant des conditions hydrographiques comparables à la période actuelle. Il est surprenant de ne pas avoir pu trouver des coraux correspondant au stade isotopique marin 5. Finalement, ces analyses ont montré **la sensibilité des coraux aux conditions hydrographiques** ainsi que le déplacement de ces dernières au cours des cycles climatiques.

Bilan :

Grâce à ce travail, nous avons donc :

- ✓ Amélioré la compréhension de l'outil paléo-océanographique « corail profond ».
- ✓ Observé la variabilité des eaux de sub-surface à intermédiaires dans le chenal de Rockall et amélioré la compréhension des systèmes de variation climatique rapide.
- ✓ Exploré, la dynamique de croissance des monts carbonatés et la sensibilité des coraux aux variations hydrographiques.

Malgré les contraintes liées à l'utilisation des coraux profonds et même si celle-ci est encore peu développée, cette dernière reste à l'heure actuelle, l'unique alternative pour appréhender la variabilité des eaux intermédiaires des environnements de hautes énergies.

Les résultats de mon travail soulèvent de nouvelles questions qui relèvent à la fois des domaines de la bio-géochimie et de la paléo-climatologie :

- En ce qui concerne la Bio-géochimie, il serait intéressant de comprendre les mécanismes isotopiques qui permettent d'appliquer la méthode de Smith et al. (2000) pour le calcul des températures. Dans cette optique, des cultures de coraux, permettant de contraindre un maximum de paramètres comme la température, le pH, la salinité, les apports nutritifs et la composition isotopique de l'eau, pourraient expliciter l'influence de ces facteurs sur les rapports isotopiques des coraux. Dans ce contexte, il serait primordial de développer des méthodes d'analyse permettant l'observation des mécanismes de biominéralisation en relation avec les microstructures.

- A l'interface entre Bio-géochimie et Paléoclimatologie, l'analyse conjointe des isotopes stables et des éléments traces comme le Mg/Ca, le Sr/Ca ou l'U/Ca par ablation laser devrait apporter des informations complémentaires sur l'incorporation de ces éléments dans le squelette corallien, et éventuellement permettre une détermination indépendante de la température. Des mesures de Sr/Ca par ICP-MS ont été pratiquées sur quelques coraux au cours de cette thèse et les premiers résultats laissent envisager l'utilisation de ce rapport en tant que paléo-thermomètre. C'est d'ailleurs un axe de recherche très prometteur qui commence à se développer au niveau international.

- Pour ce qui est du volet Paléocéanographique, Nous avons mis en évidence des fluctuations importantes des conditions hydrographiques au cours de l'Holocène et ces dernières ont été interprétées comme des phénomènes de type NAO. La sensibilité des coraux à leur environnement permet de s'interroger sur l'impact des conditions NAO + par rapport à NAO- sur leur taux de croissance. Des datations par des radionucléides de courte durée de vie comme le ^{210}Pb (demie-vie de 22 ans) ou le ^{90}Sr (demie-vie 28 ans) d'un corail couvrant les derniers 50 ans pourraient ainsi permettre de comparer l'indice NAO au taux de croissance du corail. Ces informations amélioreraient la définition des conditions hydrographiques favorables au développement des coraux et permettraient peut-être de mieux suivre l'évolution des masses d'eau par l'étude des coraux.

- Afin de mieux cerner le taux de croissance des *Lophelia pertusa* pour chaque site, des mesures de ^{210}Pb ont été tentées durant cette étude mais elles n'ont pas eu le temps d'aboutir. Des datations précises de différents calices de coraux récents par la mesure du ^{210}Pb pourraient cependant permettre d'estimer les intervalles de temps que représentent la croissance d'un calice, et son équivalent en lame. Forts de ce savoir, nous pourrions alors extraire des enregistrements très haute résolution sur l'Holocène. La carotte MD 01-2459G provenant du bassin de Porcupine, offre d'ailleurs cette opportunité de par sa richesse en coraux de grande taille.

- Des expériences de traçage par ϵNd des masses d'eau dans Rockall et Porcupine ont été commencées par C. Colin sur quelques coraux profonds et les premiers résultats apparaissent très prometteurs. Le développement de cette technique devrait permettre

de mieux identifier l'origine des masses d'eau qui baignent ces coraux et de quantifier la variabilité de ces eaux les unes par rapport aux autres.

- L'analyse de la dynamique de croissance des monts carbonatés nous a conduit à émettre l'hypothèse selon laquelle les larves de *Lophelia pertusa* proviendraient de la Mer Méditerranée. Il serait donc intéressant de tester cette hypothèse en suivant le trajet supposé de la MOW en période glaciaire dans le bassin atlantique et de chercher à ces endroits l'occurrence ou non de coraux glaciaires. La présence de ceux-ci confirmerait d'une part notre hypothèse et d'autre part le trajet de l'eau méditerranéenne dans l'Atlantique en période glaciaire.
- Enfin, un effort devrait être fourni pour comprendre et dater les phénomènes diagénétiques mis en jeu lors de la formation des substrats carbonatés ('hard-grounds') visibles dans certaines carottes. Ceci permettrait de dégager leur rôle dans la génèse des monts carbonatés. L'étude détaillée des forages récents du leg 307 de la campagne IODP qui a eu lieu en Mai 2005 devrait permettre cette étude et améliorer la compréhension de la dynamique de croissance des monts carbonatés.

« Si vous vous apprêtez à faire mention de tout, vous n'en aurez jamais fini, et c'est cela qu'il compte finir avoir fini. Oh je sais, même quand vous ne mentionnez que quelques unes des choses qu'il y a , vous n'en avez pas fini non plus, je sais, je sais »

Samuel Beckett

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES

- Adkins J, Cheng H, Boyle EA, Druffel ERM, Edwards L (1998) Deep-Sea Coral Evidence for Rapid Change in Ventilation of the Deep North Atlantic 15,400 Years Ago. *Science* 280: 725-728
- Adkins J, Henderson GM, Wang S-L, O'Shea S, Mokadem F (2004) Growth rates of deep-sea scleractinian *Desmophyllum cristagalli* and *Enallopsammia rostrata*. *Earth and Planetary Science Letters* 227: 481-490
- Adkins JF, Boyle EA, Curry WB, Lutringer A (2003) Stable Isotopes in deep-sea corals and a new mechanism for "vital effects". *Geochimica and Cosmochimica Acta* 67: 1129-1143
- Al- Horani FA, Al-Moghrabi SM, de Beer D (2003) Microsensor study of photosynthesis and calcification in the scleractinian coral, *Galaxea fascicularis* : active internal carbon cycle. *Journal of Experimental Marine Biology Ecology* 288: 1-15
- Al-Moghrabi SM, Al-Horani FA, de Beer D (2001) Calcification by the scleractinian coral *Galaxea fascicularis* : direct measurements on calicoblastic layer using microsensors. 8th International Symposium of Biomineralization: 45.
- Alley RB, Mayewski PA, Sowers T, Stuiver M, Taylor KC, Clark PU (1997) Holocene climatic instability; a prominent, widespread event 8200 yr ago. *Geology* 25: 483-486
- Ambar I, Howe MR (1979) Observation of the Mediterranean outflow-I Mixing in the Mediterranean outflow. *Deep-sea Research* 26: 535-554
- Andresen CS, Bond G, Kuijpers A, Knutz PC, Björck S (2005) Holocene climate variability at multidecadal time scales detected by sedimentological indicators in shelf core NW off Iceland. *Marine Geology* 214: 323-338
- Andrews AH, Cordes EE, Mahoney MM, Munk K, Coale KH, Caillet GM, Heifetz J (2002) Age, growth and radiometric age validation of a deep-sea, habitat-forming gorgonian (*Primnoa resedaeformis*) from the Gulf of Alaska. *Hydrobiologia* 471: 101-110
- ARGO (http://db.aoml.noaa.gov/cgi-bin/db/Bin/init_applet.x?argo+ARGOGUI.class)
- Arhan M (1990) The North Atlantic Current and Subarctic Intermediate Water. *Journal of Marine Research* 48: 109-144
- Arhan M, King B (1995) Lateral mixing of the Mediterranean Water in the eastern North Atlantic. *Journal of Marine Research* 53: 865-895

- Arnold M, Bard E, Maurice P, Valladas H, Duplessy JC (1989) ^{14}C dating with the Gif-sur-Yvette tandemron accelerator : status report and study of isotopic fractionation in the sputter ion source. *Radiocarbon* 31: 284-291
- Auffret G, Zaragosi S, Dennielou B, Cortijo E, Van Rooij D, Grousset F, Pujol C, Eynaud F, Siegert M (2002) Terrigenous fluxes at the Celtic margin during the last glacial cycle. *Marine Geology* 188: 79-108
- Bacon CR (1998) Decadal variability in the outflow from the Nordic Seas to the deep Atlantic Ocean. *Nature* 394: 871-874
- Bar-Matthews M, Ayalon A, Kaufman A (1997) Late quaternary Paleoclimate in the Eastern Mediterranean Region from Stable Isotope Analysis of Speleothems at Soreq Cave, Israel. *Quaternary Research* 47: 155-168
- Barrera E, Tevesz MJ, Carter JG, McCall PL (1994) Oxygen and carbon Isotopic Composition and Shell Microstructure of the bivalve *Laternula elliptica* from Antarctica. *Palaios* 9
- Bell N, Smith J (1999) Coral growing on North Sea oil rigs. *Nature* 402: 601
- Bersch M (2002) North Atlantic Oscillation - induced changes of the upper layer circulation in the northern North Atlantic Ocean. *Journal of Geophysical Research* 107: 20-31
- Blamart D, Rollion-Bard C, Cuif J-P, Juillet-Leclerc A, Lutringer A, Van Weering T, Henriot J-P (2005) C and O isotopes in a deep-sea scleractinian coral (*Lophelia pertusa*) related to skeletal microstructure. In: Freiwald A, Roberts JM (eds.) *Cold-water Corals and Ecosystems*. Springer, Berlin, Heidelberg (pp 1005-1020)
- Böhm F, Joachimski MM, Dullo W-C, Eisenhauer A, Lehnert H, Reitner J, Wörheide G (2000) Oxygen isotope fractionation in marine aragonite of coralline sponges. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 64: 1695-1703
- Bond G, Broecker W, Johnsen SJ, McManus JF, Labeyrie L, Jouzel J, Bonani G (1993) Correlations between climate records from North Atlantic sediments and Greenland ice. *Nature* 365: 143-147
- Bond G, Kromer B, Beer J, Mischeler R, Evans MN, Showers W, Hoffmann S, Lotti-Bond R, Hajdas I, Bonani G (2001) Persistent solar influence on North Atlantic Climate during the Holocene. *Scienceexpress*: 1-6
- Bond G, Lotti R (1995) Iceberg discharges into the North Atlantic on millennial time scales during the last deglaciation. *Science* 267: 1005-1010

- Bourne GC (1900) The Anthozoa. In: Lankester ER (ed.) A treatise on zoology (vol Part 2, Chap. 6, pp 1-80)
- Bowen GJ, Wilkinson B (2002) Spatial distribution of $d^{18}O$ in metric precipitation. *Geology* 30: 315-318
- Broecker W, Peng TH (1982) Tracers in the Sea. Palissades, NY (690)
- Broecker WS (2001) Paleoclimate. Was the Medieval Warm Period global? *Science* 291: 2011-2012
- Cairns SD (1981) Marine Flora and Fauna of the Northeastern United States. Scleractinia NOAA Tech. Rept. NMFS Circ.
- Chapman MR, Shackleton NJ (2000) Evidence of 550-year and 1000-year cyclicities in North Atlantic circulation patterns during the Holocene. *The Holocene* 10: 287-291
- Cheng H, Adkins JF, Edwards RL, Boyle EA (2000) U-Th dating of deep-sea corals. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 64: 2401-2416
- Cochran JK (1980) The use of naturally occurring radionuclides as tracers for biologically related processes in deep-sea sediment. In: Ernst WG, Morin JG (eds.) The environment of the deep sea, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ. (vol 10.1.1, pp 55-72)
- Cohen AL, Layne GD, Hart SR, Lobel PS (2001) Kinetic control of skeletal Sr/Ca in a symbiotic coral: implications for the paleotemperature proxy. *Paleoceanography* 16: 20-26
- Constantz BR (1986) Coral skeleton construction: a physiochemically dominated process. *Palaios* 1: 152-157
- Coplen TB, Kendall C, Hopple J (1983) Comparison of stable isotope reference samples. *Nature* 302: 236-238
- Craig H (1957) Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide. *Geochemica et Cosmochimica Acta* 12: 133-149
- Cronin TM, Dwyer GS, Kamiya T, Schwede S, Willard DA (2003) Medieval Warm Period, Little Ice Age and 20th century temperature variability from Chesapeake Bay. *Global and Planetary Change* 36: 17-29
- Cuif J-P (1997) <http://biomin.geol.u-psud.fr/JPCweb/>
- Cuif J-P, Dauphin Y (1998) Microstructural and physico-chemical characterisation of centres of calcification in septa of some scleractinian corals. *Paläont Z* 72: 257-270

- Cuif JP, Dauphin YD, J., Salome M, Susini J (2003) Xanes mapping of organic sulfate in three scleractinian coral skeletons. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67: 75-83
- Curry RG, McCartney M, Joyce TM (1998) Oceanic transport of subpolar climate to mid-depth subtropical waters. *Nature* 391: 575-577
- Curry WB, Dickson B, Yashayaev I (2003) A change in the freshwater balance of the Atlantic Ocean over the past four decades. *Nature* 426: 826-829
- Dansgaard W, Johnsen SJ, Clausen HB, Dahl-Jensen D, Gundestrup NS, Hammer CU, Hvidberg CS, Steffensen JP, Sveinbjørnsdóttir AE, Jouzel J, Bond G (1993) Evidence for general instability of past climate from a 250-kyr ice-core record. *Nature* 364: 218-220
- De Mol B, Henriët J-P, Canals M (2005) Development of coral banks in porcupine Seabight : do they have Mediterranean ancestors? In: Freiwald A, Roberts JM (eds.) *Cold-Water Corals and Ecosystems*. Springer, Berlin, Heidelberg (pp 515-533)
- De Mol B, Van Rensbergen P, Pillen S, Van Herreweghe K, Van Rooij D, McDonnell A, Huvenne VAI, Ivanov M, Swennen R, Henriët J-P (2002) Large deep-water coral banks in the Porcupine Basin, southwest of Ireland. *Marine Geology* 188: 193-231
- Delanghe D, Bard E, Hamelin B (2002) New TIMS constraints on the uranium-238 and uranium-234 in sea-waters from the main ocean basins and the Mediterranean Sea. *Marine Chemistry* 80: 79-93
- deMenocal P, Baker L (2000) Data report : benthic stable isotope data from sites 1014 and 1020 (0,6-1,2MA). *Ocean Drilling Program* 167: 145-150.
- Dickson B (2003) Stirring times in the Atlantic. *Nature* 424: 141-142
- Dickson B, Brown J (1994) The production of North Atlantic Deep Water : Sources, rates, and pathways. *Journal of Geophysical Research* 99: 12319-12341
- Dickson B, Meincke J, Vassie I, Jungclauss J, Osterhus S (1999) Possible predictability in overflow from the Denmark Strait. *Nature* 397: 243-246
- Dickson R, Lazier J, Meincke J, Rhines P (1996) Long-term coordinated changes in the convective activity of the North Atlantic. In: Anderson DLT, Willebrand J (eds.) *Decadal Climate Variability Dynamic and Predictability*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (NATO ASI Series, vol I44, pp 211-261)
- Dons C (1944) Norges korallrev : Det kongelige Norske Videnskabs Selskabs Forhandlingerv.16: 37-82

- Druffel ERM, King LL, Belastock RA, Buesseler KO (1990) Growth rate of a deep-sea coral using ^{210}Pb and other isotopes. *Geochemica et Cosmochimica Acta* 54: 1493-1500
- Dunbar RB, Wellington GM, Colgan MW, Glynn PW (1994) Eastern Pacific sea surface temperature since 1600 AD : the d^{18}O record of climate variability in Galapagos corals. *Paleoceanography* 9: 291-316
- Duplessy J-C (2004) La circulation globale de l'océan et ses variations dans le passé. *Comptes rendus de l'Académie des Sciences/Geosciences* 336: 657-666
- Duplessy J-C, Arnold M, Maurice P, Bard E, Duprat J, Moyes J (1986) Direct dating of the oxygen-isotope record of the last deglaciation by accelerator mass spectrometry. *Nature* 320: 350-352
- Duplessy J-C, Chenouard L, Vila F (1975) Weyl's theory of glaciation supported by isotopic study of Norwegian core K11. *Science* 188: 1208-1209
- Duplessy JC (1972) Thèse d'Etat : La géochimie des isotopes stables du carbone dans la mer. Paris IV, Paris
- Duplessy JC, Bard E, Arnold M, Shackleton NJ, Duprat J, Labeyrie L (1991) How fast did the ocean-atmosphere system run during the last deglaciation? *Earth and Planetary Science Letters* 103: 27-40
- Duplessy JC, Labeyrie L, Juillet-Leclerc A, Maitre F, Duprat J, Sarnthein M (1991) Surface salinity reconstruction of the North Atlantic Ocean during the last glacial maximum. *Chemical Geology* 14: 311-324
- Duplessy JC, Shackleton NJ, Fairbanks RG, Labeyrie L, Oppo D (1988) Deepwater source variations during the last climatic cycle and their impact on the global deepwater circulation. *Paleoceanography* 3: 343-360
- Duplessy JC, Shackleton NJ, Matthews RK, Prell W, Ruddiman WF, Caralp M, Hendy CH (1984) ^{13}C Record of Benthic Foraminifera in the Last Interglacial Ocean: Implications for the Carbon Cycle and the Global Deep Water Circulation. *Quaternary Research* 21: 225-243
- Ehrenberg CG (1835) Dritter Beitrage zur Erkenntniss Organization in der Richtung des kleinsten Raumes Abhandlungen des koniglichen Akademie des Wissenschaften zu Berlin (pp 145-336)
- Ellet DJ (1993) Transit times to the NE Atlantic of the Labrador Sea Water signals. ICES CM 1993 C:25: 11pp+16figs (mimeo).
- Ellet DJ, Martin JHA (1973) The physical and chemical oceanography of the Rockall Channel. *Deep-Sea Research* 20: 585-625

Ellet Line (<http://www.soc.soton.ac.uk/GDD/hydro/nph/ellett/index.php>)

Emiliani C (1966) Isotopic paleotemperatures. *Science* 154: 851-857

Emiliani C, Hudson JH, Shinn EA, George RY (1978) Oxygen and carbon isotopic growth record in a reef coral from the Florida Keys and a deep-sea coral from Blake Plateau. *Science* 202: 627-629

Epstein S, Buchsbaum R, Lowenstam HA, Urey HC (1951) Carbonate-water isotopic temperature scale. *Geol. Soc. America Bull.* 62: 417-426

Epstein S, Buchsbaum R, Lowenstam HA, Urey HC (1953) Revised carbonate-water isotopic temperature scale. *Bulletin of the Geological Society of America* 64: 1315-1326

Erez J (1978) Vital effect on stable isotope composition seen in foraminifera and coral skeletons. *Nature* 273: 199-202

Fairbanks RG, Dodge RE (1979) Annual periodicity of the $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios in the coral *Montastrea annularis*. *Geochemica et Cosmochimica Acta* 43: 1009-1020

Flatau MK, Talley LD, Niiler PP (2003) The Northc Atlantic Oscillation, Surface Current Velocities, and SST changes in the Subpolar North Atlantic. *American Meteorological Society*: 2355-2369

Frank N, Lutringer A, Paterne M, Blamart D, Henriot J-P, Van Rooij D, Van Werinng T (2005) Deep-water corals of the northeastern Atlantic margin : carbonate mound evolution and upper intermediate water ventilation water ventilation during the Holocene. In: Freiwald A, Roberts JM (eds.) *Cold water Corals and Ecosystems*. Springer, Berlin, Heidelberg (pp 113-133)

Freiwald A (2002) Reef-Forming Cold-Water Corals. In: Wefer G, Billett D, Hebbeln D, Jorgensen BB, Schlüter M, Van Werinng T (eds.) *Ocean Margin Systems*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (pp 365-385)

Freiwald A, Henrich R, Pätzold J (1997) Anatomy of a deep-water coral reef mound from Stjernsund, West Finnmark, Northern Norway. *SEPM, special* 56: 141-162

Frew RD, Dennis PF, Heywood KJ, Meredith MP, Boswell SM (2000) The oxygen isotope composition of water masses in the northern North Atlantic. *Deep-Sea Resaerch PartI* 47: 2265-2286

Friedman I, O'Neil J (1977) *Compilation of Stable Isotope Fractionation Factors of Geochemical Interest*. *Data of Geochemistry* 6

GEOSECS (<http://ingrid.ldgo.columbia.edu/SOURCES/GEOSECS/>)

Giraudeau J, Jennings AE, Andrews JT ((en préparation)) Timing and mechanisms of surface and

intermediate water circulation changes in the nordic seas over the last 10 000 cal. years : a view from the North Iceland shelf

Gladfelter EH (1982) Skeletal development in *Acropora cerviconis*: I. Patterns of calcium carbonate accretion in the axial corallite. Coral Reefs 1

Golyshev SI, Padalko NL, Pechenkin SA (1981) Fractionation of stable oxygen and carbon isotopes in carbonate systems. Geochemistry International 10: 85-99

Goreau TF (1977) Coral skeletal chemistry: physiological and environmental regulation of stable isotopes and trace metals in *Montastrea annularis*. Proc. R. Soc. Lond. B. Biol. Sci. 196: 291-315

Goreau TF (1959) The physiology of skeletal formation in corals, I. A method for measuring the rate of calcium deposition by corals, under different conditions. Biology Bulletin 116: 59-75

Griffin S, Druffel ERM (1989) Sources of carbon to deep-sea corals. Radiocarbon 31

Grigg RW (1974) Growth rings : annual periodicity in two gorgonian corals. Ecology 55: 876-881

Grossman E, Ku T (1986) Oxygen and carbon isotope fractionation in biogenic aragonite: temperature effects. Chemical geology 59: 59-74

Grottoli AG (1999) Variability of stable isotopes and maximum linear extension in reef-coral skeletons at Kaneohe Bay, Hawaiï. Marine Biology 135: 437-449

Hall-Spencer J, Allain V, Fossa JH (2001) Trawling damage to Northeast Atlantic ancient coral reefs. Proc. R. Soc. Lond. B. Biol. Sci. 5: 637

Hansen B, Turrell WR, Osterhus S (2001) Decreasing overflow from the Nordic seas to the Atlantic Ocean through the Faroe Bank channel since 1950. Nature 411

Harvey J (1982) Q-S relationships and water masses in the eastern North Atlantic. Deep-Sea Research 29: 1021-1033

Hatschek B (1888) Lehrbuch der Zoologie 1. Jena, Lieferung

Hays JD, Imbrie J, Shackleton NJ (1976) Variation in the Earth's orbit ; pacemaker of the ice ages. Science 194: 1121-1132

Heikoop JM, Dunn JJ, Risk MJ, Schwarcz HP, McConnaughey TS, I.M? (2000) Separation of kinetic and metabolic isotope effects in carbon-13 records preserved in reef coral skeletons. Geochimica and Cosmochimica Acta 64: 975-987

Hemming NG, Hanson GN (1992) Boron isotopic composition and concentration in modern marine

carbonates. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 56: 537-543

Henriet J-P, De Mol B, Dullo W-C, Freiwald A, Jorgensen BB, Parkes J, Patching JW (2000) Modern Carbonate Mounds : Porcupine Drilling. In: Office o-FSttJ (ed.) on behalf of the European Union Project Consortia GEOMOUND, ECOMOUND, ACES, and Deep-Bug

Henriet JP, De Mol B, Vanneste M, Van Rooij D, Versteeg W, Croker PF (1998) Gas hydrate crystals may help build reefs. *Nature* 391: 648-649

Hernandez-Guerra A, Fraile-Nuez E, Borges R, Lopez-Laatzen F, Velez-Belchi P, Parilla G, Müller TJ (2003) Transport variability in the Lanzarote Passage (eastern boundary current of the North Atlantic subtropical Gyre). *Deep-sea Research Part I* 50: 189-200

Hidaka M (1991) Deposition of fusiform crystals without apparent diurnal rythm at the growing edge of septa of the coral *Galaxea fascicularis*. *Coral Reefs* 10

Hidaka M (1991) Fusiform and needle-shaped crystals found on the skeleton of a coral, *Galaxea fascicularis*. In: Sugo S, Nakaharo H (eds.) Mechanisms and physiology of biomineralization in biological system. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (pp 139-143)

Holliday NP (2003) Air-sea interaction and circulation changes in the northeast Atlantic. *Journal of Geophysical Research* 108

Holliday NP, Pollard RT, Read JF, Leach H (2000) Water mass properties and fluxes in the Rockall Trough, 1975-1998. *Deep-Sea Research PartI* 47: 1303-1332

Hönish B, Hemming NG, Grottoli AG, Amat A, Hanson GN, Bijma J (2004) Assessing scleractinian corals as recorders for paleo-pH : Empirical calibration and vital effects. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68: 3675-3685

Hovland M, Risk MJ (2003) Do Norwegian deep-water coral reefs rely on seeping fluids? *Marine Geology* 198: 83-96

Huvenne VAI (2003) Spatial geophysical analysis of the Magellan carbonate build-ups and the interaction with sedimentary processes : key to a genetic interpretation? PhD thesis Fac. Sci. Geol. Soil Sci., Ghent

Huvenne VAI, Blondel P, Henriet J-P (2002) Textural analyses of sidescan sonar imagery from two mound provinces in the Porcupine Seabight. *Marine Geology* 189: 323-341

Ivanovitch M, Harmon RS (1992) Uranium-series Disequilibrium, ans Environmental Sciences, application to earth, marine and environmental Sciences, Oxford

- Jakobsen PK, Ribergaard MH, Quadfasel D, Schmith T, Hughes CW (2002) The near surface circulation in the northern North Atlantic as inferred from Lagrangian drifters : variability from the meso-scale to interannual
- Jennings E, Allott N, McGinnity P, Poole R, Quirke W, Twomey H, George G (2000) The north Atlantic oscillation : effects on freshwater systems in Ireland. *Biology and Environment : Proceeding of the Royal Irish Academy* 100B: 149-157
- Johnston IS (1980) The ultrastructure of skeletogenesis in hermatypic corals. *International Review of Cytology* 67: 171-214
- Juillet-Leclerc A, Allemand D, Blamart D, Dauphin Y, Ferrier-Pagès C, Reynaud-Vagenay S, Rollion-Bard C (2004) Les coraux : archives des océans tropicaux. *Oceanis*
- Juillet-Leclerc A, Schmidt G (2001) A calibration of the oxygen isotope paleothermometer of coral aragonite from Porites. *GRL* 28: 4135-4138
- Keigwin L (1996) The Little Ice Age and Medieval Warm Period in the Sargasso Sea. *Science* 274: 1504-1508
- Kim ST, O'Neil J (1997) Equilibrium and nonequilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 61: 3461-3475
- Kleeman E (2000) Understanding banding in the Benthic coral *Desmophyllum cristagalli* Master Internship Report, Cal. Inst. of Tech., Pasadena
- Knutson DW, Buddemeier RW (1973) Distribution of radionuclides in reef corals: opportunity for data retrieval and study of effects. In: Agency Iae (ed.) *Radioactive contamination of the marine environment*, Vienne (pp 735-746)
- Knutson DW, Buddemeier RW, Smith SV (1972) Coral chronometers: seasonal growth bands in reef corals. *Science* 177: 270-272
- Kroopnick, P. (1980) The distribution of ^{13}C in the Atlantic ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, 49 : 469-484
- Kroopnick, P. (1985) The distribution of ^{13}C of ΣCO_2 in the world oceans. *Deep-Sea Research* 32, No 1 : 57-84
- Labeyrie L, Duplessy J-C, Duprat J, Juillet-Leclerc A, Moyes J, Michel E, Kallel N, Shackleton NJ (1992) Changes in the vertical structure of the north Atlantic ocean between glacial and modern times. *QSR* 11: 401-413

- Lazier AV, Smith JE, Risk MJ, Schwarcz HP (1999) The skeletal structure of *Desmophyllum cristagalli*: the use of deep-water corals in sclerochronology. *LETHAIA* 32: 119-130
- Le Danois E (1948) *Les profondeurs de la Mer*. Payot, Paris (303)
- Le Tissier MdA (1988) Diurnal patterns of skeleton formation in *Pocillopora damicornis* (Linnaeus). *Coral Reefs* 7: 81-88
- Leder JJ, Swart PK, Szmant AM, Dodge RE (1996) The origin of variations in the isotopic record of scleractinian corals: I. Oxygen. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 60: 2857-2870
- Leder JJ, Swart PK, Szmant AM, Dodge RE (1996) The origin of variations in the isotopic record of scleractinian corals: II. Carbon. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 60: 2871
- Levitus S, Boyer TP (1994) *World Ocean Atlas 1994 Volume 4 : Temperature*. NAOAA Atlas NESDIS 4
- Lindberg B, Mienert J (2005) Sedimentological and geochemical environment of the Fugloy Reef off northern Norway. In: Freiwald A, Roberts MJ (eds.) *Cold-water Corals and ecosystems*. Springer, Berlin, Heidelberg (pp 633-650)
- Linnaeus C (1758) *Systema naturae*; Editio decima, reformata. 1. Holmiae : Impensis Direct (i-iv +1-824)
- Lomitschka M, Mangini A (1999) Precise Th/U dating of small and heavily coated samples of deep-sea corals. *Earth and Planetary Science Letters* 170: 391-401
- Ludwig KR (2001) *ISOPLOT 2.49*. Berkely Geochronology Center Special Publication 1a 58
- Luttringer A, Blamart D, Frank N, Labeyrie L (2005) Paleotemperature from deep-sea corals : scale effects. In: Freiwald A, Roberts JM (eds.) *Cold-water Corals and Ecosystems*. Springer, Berlin, Heidelberg (pp 1081-1096)
- Macintyre IG, Smith SV (1974) X-radiographic studies of skeletal development in coral colonies. *Second International Coral Reef Symposium 2*. Great Barrier Reef Committee.
- Malakoff D (2003) Cool corals become hot topic. *Science* 299: 195
- Marshall AT, Wright A (1998) Coral calcification: autoradiography of a scleractinian coral *Galaxea fascicularis* after incubation in ^{45}Ca and ^{14}C . *Coral Reefs* 17: 37-47
- McCartney M, Mauritzen C (2001) On the origin of the warm inflow to the Nordic Seas. *Progress in Oceanography* 51: 125-214

- McConnaughey T (1989) ^{13}C and ^{18}O isotopic disequilibrium in biological carbonates: I. Patterns. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 53: 151-162
- McConnaughey T (1989) ^{13}C and ^{18}O isotopic disequilibrium in biological carbonates: II. In vitro simulation of kinetic isotope effects. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 53: 163-171
- McConnaughey T (1997) Carbon isotopes in biological carbonates: respiration and photosynthesis. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 61: 611-622
- McConnaughey TA, Whelan JF (1996) Calcification generates protons for nutrient and bicarbonate uptake. *Earth Science Review* 967: 1-23
- McCrea JM (1950) On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *The journal of chemical physics* 18: 849-857
- McDermott F, Matthey DP, Hawkesworth C (2001) Centennial-Scale Holocene Climate Variability Revealed by a High Resolution Speleothem $\delta^{18}\text{O}$ Record from SW Ireland. *Science* 294: 1328-1329
- Mikkelsen N, Erlenkeuser H, Killingley JS, Berger WH (1982) Norwegian Corals: radiocarbon and stable isotopes in *Lophelia pertusa*. *BOREAS* 11: 163-171
- Milne Edwards H, Haime J (1848) Recherches sur les Polypiers. *Annales des Sciences Naturelles Zoologie*: 211-344
- Montagna P, McCulloch M, Taviani M, Remia A, Rouse G (2005) High-resolution trace and minor element compositions in deep-water scleractinian corals (*Desmophyllum dianthus*) from the Mediterranean Sea and the Great Australian Bight. In: Freiwald A, Roberts JM (eds.) *Cold Water Corals and Ecosystems*. Springer, Berlin-Heidelberg (pp 1109-1126)
- Moore W, S., Krishnaswami S (1974) Correlation of X-ray-radiography revealed banding in corals with radiometric growth rates. Second International Coral Reef Symposium 2 2. Great Barrier Reef Comitee: 269-277.
- Moore WS, Krishnaswami S, Bhat SG (1973) Radiometric determinations of coral growth rate. *Bulletin of Marine Science* 23: 157-176
- Moran SB, Hoof JA, Buesseler KO, Edwards RL (1995) High precision ^{230}Th and ^{232}Th in the Norwegian Sea and Denmark by thermal ionisation mass spectrometry. *Geophysical Research Letters* 22: 2589-2592
- Mortensen PB, Rapp HT (1998) Oxygen and carbon isotope ratios related to growth line patterns in skeletons of *Lophelia pertusa* : implications for determination of linear extension rates. *Sarsia* 83:

433-446

Mosley HN (1880) Report on certain hydroid, alcyonarian, and madreporarian corals procured during the voyage of H.M.S. Challenger in the years 1873-1876. Rept. Sci. Res. Challenger, Zool. 2 Part 7: 1-248, pls. 241-216

Nelson CH, Baraza J, Maldonado A, Rodero J, Escutia C, Barber JH (1999) Influence of the Atlantic inflow and Mediterranean outflow currents on Late Quaternary sedimentary facies of the Gulf of Cadiz continental margin. *Marine Geology* 155: 99-129

New AL, Smythe-Wright D (2001) Aspects of the circulation in the Rockall Trough. *Continental Shelf Research*: 1-34

O'Brien SR, Mayewski PA, Meeker LD, Meese DA, Twickler MS, Whitlow SI (1995) Complexity of Holocene climate as reconstructed from a Greenland Ice Core. *Science* 270: 1962-1964

O'Neil JR, Clayton RN, Mayeda TK (1969) Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. *The journal of chemical physics* 51: 5547-5558

Ogilvie M (1896) Microscopic and systematic study of madreporian types of corals. *R. Soc. London Phil. Trans.* 187: 83-345

Oppo DW, McManus JF, Cullen JL (2003) Deep water variability in the Holocene epoch. *Nature* 422: 277-278

Ostlund H, Craig H, Broecker W, Spencer D (1987) GEOSECS Atlantic, Pacific and Indians Ocean Expeditions. *Atlantic, Pacific and Indians Ocean Expeditions* 7

Paillard D, Labeyrie L, Yiou P (1996) Analyseries 1.0: A Macintosh software for the analysis of geographical time-series. *EOS* 77: 379

Paillet J, Arhan M, McCartney M (1998) Spreading of Labrador Sea Water in the eastern North Atlantic. *Journal of Geophysical Research* 103: 10223-10239

Patterson WP, Smith GR, Lohmann KC (1993) Continental paleothermometry and seasonality using the isotopic composition of aragonitic otolith of freshwater fishes. *Geophys. Monogr.* 78: 191-202

Peyssonnel J-A (1753) A treatise upon coral, and several other productions furnished by the sea, in order to illustrate the natural history thereof, London 48 (445-469)

Pickart RS, Straneo F, Moore GWK (2003) Is Labrador sea water formed in the Irminger basin? *Deep-sea Research I* 50: 23-52

- Pierre C (1999) The oxygen and carbon isotope distribution in the Mediterranean water masses. *Marine Geology* 153: 41-55
- Pingree RD, Le Cann B (1989) Celtic and Armorican slope and shelf residual currents. *Progress in Oceanography* 23: 303-338
- Rahimpour-Bonab H, Bone Y, Moussavi-Harami R (1997) Stable isotope aspects of modern molluscs, brachiopods, and marine cements from cool-water carbonates, Lacepede Shelf, South Australia. *GCA* 61: 207-218
- Rahmstorf S (1995) Bifurcations of the Atlantic thermohaline circulation in response to changes in the hydrological cycle. *Nature* 378: 145-149
- Rahmstorf S (1994) Rapid climate transitions in a coupled ocean-atmosphere model. *Nature* 372: 82-85
- Renssen H, Goosse H, Fichet T (2005) Contrasting trends in North Atlantic deep-water formation in the Labrador Sea and Nordic Seas during the Holocene. *GRL* 32
- Risk MJ, Heikoop JM, Snow MG, Beukens R (2002) Lifespans and the growth patterns of two deep-sea corals: *Primnoa resedaeformis* and *Desmophyllum cristagalli*. *Hydrobiologia* 471: 125-131
- Roberts MJ, Peppe OC, Dodds LA, Mercer DJ, Thomson WT, Gage JD, Meldrum DT (2005) Monitoring environmental variability around cold-water coral reefs : the use of a benthic photolander and the potential of seafloor observatories. In: Freiwald A, Roberts JM (eds.) *Cold-water corals and ecosystems*. Springer, Berlin, Heidelberg (pp 483-502)
- Roberts S, Hirshfield M (2003) Deep sea Corals : out of sight but no longer out of mind. *OCEANA*
- Robinson LF, Belshaw NS, Henderson GM (2004) U and Th concentrations and isotope ratios in modern carbonates and waters from the Bahamas. *GCA* 68: 1777-1789
- Rogers AD (1999) The biology of *Lophelia pertusa* and other deep-water reef-forming corals and impacts from human activities. *International Review of Hydrobiology* 84: 315-406
- Rollion-Bard C, Blamart D, Cuif J-P, Juillet-Leclerc A (2003) Microanalysis of C and O isotopes of azooxanthellate and zooxanthellate corals by ion microprobe. *Coral Reefs* 22: 405-415
- Romanek CS, Grossman EL, Morse JW (1992) Carbon isotopic fractionation in synthetic aragonite and calcite: Effects of temperature and precipitation rate. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 56: 419-430
- Rüggeberg A, Dorschel B, Dullo W-C, Hebbeln D (2005) Sedimentary patterns in the vicinity of a

carbonate mound in the Hovland mound province, northern Porcupine Seabight. In: Freiwald A, Roberts JM (eds.) Cold-Water Corals and Ecosystems. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (pp 87-112)

Sarnthein M, Winn K, Duplessy J-C, Labeyrie L, Erlenkeuser H, Ganssen G (1994) Changes in east Atlantic deepwater circulation over the last 30,000 years : Eight time slice reconstructions. *Paleoceanography* 9: 209-267

Schönfeld J, Zahn R (2000) Late Glacial to Holocene history of the Mediterranean Outflow. Evidence from benthic foraminiferal assemblages and stable isotopes at the Portuguese margin. *PALAEO* 159: 85-111

Schröder-Ritzrau A, Freiwald A, Mangini A (2005) U/Th dating of deep-water corals from the eastern North Atlantic and the western Mediterranean Sea. In: Freiwald A, Roberts, J.M. (ed.) Cold-water Corals and Ecosystems. Springer, Berlin, Heidelberg (pp

Schröder-Ritzrau A, Mangini A, Lomitschka M (2003) Deep-sea corals evidence periodic reduced ventilation in the North Atlantic during the LGM/Holocene transition. *Earth and Planetary Science Letters* 216: 399-410

Shackleton NJ (1974) Attainment of isotopic equilibrium between ocean water and the benthonic foraminifera genus *Uvigerina*: isotopic changes in the ocean during the last glacial. *Colloque internationaux du CNRS* 219

Sierro FJ, Flores JA, Baraza J (1999) Late glacial to recent paleoenvironmental changes in the Gulf of Cadiz and formation of sandy contourites layers. *Marine Geology* 155: 157-172

Smith JE, Schwarcz HP, Risk MJ, McConnaughey T, Keller N (2000) Paleotemperatures from Deep-sea corals: overcoming 'Vital Effects'. *Palaos* 15: 25-32

Smith SV, Kroopnick P (1981) Carbon 13 isotopic fractionation as a measure of aquatic metabolism. *Nature* 294: 252-253

Sokal RR, Rohlf FJ (1995) *BIOMETRY, the principles and practice of statistics in biological research*. W.H. Freeman and Compagny, New York (887)

Spero HJ, Bijma J, Lea DW, Bemis BE (1997) Effect of seawater carbonate concentration on foraminiferal carbon and oxygen isotopes. *Nature* 390: 497-499

Spiegel MR (1975) *Probabilité et statistique. Cours et problèmes*. McGraw-Hill, Paris (385)

Spiro B, Roberts M, Gage J, Chenery S (2000) $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ in an ahermatypic deep-water coral

Lophelia pertusa from the North Atlantic: a case of disequilibrium isotope fractionation. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 14: 1132-1336

Stommel H (1961) Thermohaline convection with two stable regimes of flows. *Tellus* 13: 224-230

Stommel H, Arons AB (1960) On the abyssal circulation of the world ocean II. An idealized model for the circulation pattern and amplitude in oceanic basins. *DSR I* 6: 217-233

Stuiver M, Reimer PJ (1986) A computer program for radiocarbon age calibration. *Radiocarbon* 28: 1022-1030

Stuiver M, Reimer PJ (1993) Extended ^{14}C database and revised CALIB radiocarbon calibration program. *Radiocarbon* 35: 215-230

Swart PK (1983) Carbon and Oxygen isotope fractionation in Scleractinian corals: a review. *Earth Science Reviews* 19: 51-80

Swart PK, Leder JJ, Szmant AM, Dodge RE (1996) The origin of variations in the isotopic record of scleractinian corals: II. Carbon. *Geochimica and Cosmochimica Acta*

60 15

Tan FC, Strain PM (1996) Sea ice and oxygen isotopes in Foxe Basin, Hudson Bay and Hudson Strait, Canada. *JGR* 101: 20869-20876

Tarutani T, Clayton RN, Mayeda TK (1969) The effects of polymorphism and Magnesium substitution on oxygen isotope fractionation between calcium carbonate and water. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 33: 987-996

Thorrold SR, Campana SE, Jones CM, Swart PK (1997) Factor determining delta C-13 and delta O-18 fractionation in aragonitic otoliths of marine fish. *GCA* 61: 2909-2919

Turner JV (1982) Kinetic fractionation of carbon 13 during calcium carbonate precipitation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46: 1183-1191

Udowski E, Hoefs J (1993) Oxygen isotope exchange between carbonic acid, bicarbonate, carbonate, and water: A re-examination of the data of McCrea (1950) and an expression for the overall partitioning of oxygen isotopes between the carbonate species and water. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57: 3815-3818

Urey HC (1947) The thermodynamic properties of isotopic substances. *Journal of Chemical Society*: 562-581

- Van Rooij D, Blamart D, Richter T, Wheeler A, Kozachenko M, Henriët J-P (submitted) Quaternary drift sediment dynamics in the Belgica mound province, south-west of Ireland, Porcupine Seabight : a multidisciplinary approach. Int. J Earth Sci
- Van Aken HM (2000) The hydrography of the mid-latitude northeast Atlantic Ocean. I: The deep water masses. Deep-sea Research 47: 757-788
- Van Aken HM (2000) The hydrography of the mid-latitude Northeast Atlantic ocean. II. The intermediate water masses. Deep-sea Research 47: 789-824
- Van Rooij D, Richter TO, Blamart D, Lutringer A (2002) X-Ray analysis of GEOMOUND cores GEOMOUND Report
- Van Weering T, de Haas H, de Stigter HC, Lykke-Andersen H, Kouvaev I (2003) Structure and development of giant carbonate mounds at the SW and SE Rockall Trough margins, NE Atlantic Ocean. Marine Geology 198: 67-81
- Van Weering T, Dullo W-C, Henriët J-P (2003) An introduction to geosphere-biosphere coupling ; cold seep related carbonate and mound formation and ecology. Marine Geology 198: 1-3
- Visbeck MH, Hurrell JW, Polvani L, Cullen H (2001) The North Atlantic Oscillation : Past, present and future. PNAS 98: 12876-12877
- Vogler S, Scholten J, van der Loeff MR, Mangini A (1998) ^{230}Th in the eastern North Atlantic : the importance of water mass ventilation in the balance of ^{230}Th . EPSL 156: 61-74
- Watanabe T, Gagan MK, Corrége T, Scott-Gagan H, Cowley J, Hantoro WS (2003) Oxygen isotope systematics in *Diploastrea heliopora*: New coral archive of tropical paleoclimate. Geochimica et Cosmochimica Acta 67: 1349-1358
- Weber JN, Woodhead MJ (1970) Carbon and oxygen isotope fractionation in the skeletal carbonate of reef building corals. Chemical Geology 6: 93-117
- Weber JN, Woodhead PMJ (1972) Temperature Dependence of Oxygen-18 Concentration in Reef Coral Carbonates. Journal of Geophysical Research 77: 463-473
- Wells JW (1956) Scleractinia. In: Moore RC (ed.) Treatise on Invertebrate Paleontology. Geological Society of America and University of Kansas, Lawrence (pp 328-444)
- Wheeler AJ, Beck T, Thiede J, Klages M, Grehan A, Monteys FX, Party PAXaS (2005) Deep-water coral mounds on the Porcupine Bank, Irish margin : preliminary results from the Polarstern ARK-XIX / 3a ROV Cruise. In: Freiwald A, Roberts JM (eds.) Cold-Water Corals and Ecosystems. Springer-

Verlag, Berlin, Heidelberg (pp 393-402)

White M, Bowyer P (1997) The shelf-edge current north-west of Ireland. *Ann. Geophysicae* 15: 1076-1083

White M, de Stigter H, de Haas H, Van Weering T (2003) Physical dynamics at the Rockall Trough margin that influence the carbonate mound and cold coral reef ecosystem. In: 2.2 DfFREA (ed.)

White M, Mohn C, de Stigter H, Mottram G (2005) Deep-water coral development as a function of hydrodynamics and surface productivity around the submarine banks of the Rockall Trough, NE Atlantic. In: Freiwald A, Roberts JM (eds.) *Cold-Water Corals and Ecosystems*. Springer, Berlin, Heidelberg (pp 503-514)

World Ocean Database (http://www.nodc.noaa.gov/OC5/WOD01/pr_wod01.html)

Zeebe RE (1999) An explanation of the effect of seawater carbonate concentration on foraminiferal oxygen isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63: 2001-2007

Zheng Y-F (1997) Oxygen isotope fractionation in carbonate and sulfate minerals. *Chemical Geology* 127: 177-187

Zhou GT, Zheng YF (2003) An experimental study of oxygen isotope fractionation between inorganically precipitated aragonite and water at low temperatures. *Geochemichimica et Cosmochimica Acta* 67: 387-399

ANNEXES



FICHE TECHNIQUE : ECHANTILLONNAGE DES CORAUX

I. Principes

La méthode de calcul des températures de Smith et al. (2000) ne s'appuie pas sur les rapports isotopiques individuels, mais sur la relation $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^{13}\text{C}$ d'un ensemble de prélèvements. Il faut donc, pour calculer une température à partir d'un corail profond, mesurer plusieurs rapports isotopiques dans ce même corail. D'une manière générale, les différents points obtenus s'alignent sur une droite $\delta^{18}\text{O}/\delta^{13}\text{C}$ dont les paramètres permettent de déterminer la température. Afin d'obtenir les différents points de la droite de régression, on peut procéder à deux types d'échantillonnage : un échantillonnage macroscopique et un échantillonnage microscopique.

II. Echantillonnage macroscopique

L'échantillonnage macroscopique est réalisé à l'aide d'une mini-perceuse équipée d'un foret de 0,8mm de diamètre. Plusieurs trous sont ainsi pratiqués en divers endroits du morceau de corail à analyser. La poudre résultant de ces perçages est recueillie dans des petits tubes de verre. Entre chaque prélèvement, le foret est nettoyé à l'air comprimé. On obtient ainsi environ une dizaine d'échantillons à analyser pour déterminer la droite de régression linéaire $\delta^{18}\text{O}/\delta^{13}\text{C}$ qui permettra de calculer une température.

III. Echantillonnage microscopique, utilisation du Micromill®

Le micro-échantillonnage requiert un outillage capable de prélever sélectivement les deux types de microstructures présentes dans le corail : les fibres aragonitiques et les centres de calcification. Le Micromill®, commercialisé par Merchantek permet de faire de tels prélèvements. Il s'agit d'une perceuse de précision montée en parallèle à une loupe binoculaire et commandée par ordinateur.



Micro-échantillonnage assisté par ordinateur : le Micromill®.

1. Préparation du matériel

Afin de faire des prélèvements les plus précis possibles à l'aide de cette machine, on travaille sur des lames mince de coraux. Une section transversale (perpendiculaire à l'axe de croissance) est réalisée dans le calice à analyser. Cette section est polie à l'aide de papier de verre (silice) de grain décroissant (allant d'un grain p240 à $5\mu\text{m}$) sous un flux d'eau dé-ionisée. Elle est ensuite fixée sur une lame de verre avec de l'Araldite. Après séchage, l'extrémité non encollée est polie de la même façon que précédemment afin d'obtenir une épaisseur de section d'environ $300\mu\text{m}$.

Cette lame mince est alors fixée sur le plateau du Micromill à l'aide de thermo-colle et, après l'avoir photographié, on peut procéder à l'échantillonnage.



2. Procédure

L'échantillonnage se fait en suivant le contour du calice, depuis l'extérieur de celui vers l'intérieur, après avoir, au préalable, dégagé la résine sur le pourtour de la section. Les prélèvements ont une longueur d'environ 7 à 10mm (en arc de cercle) et la largeur du prélèvement est ajustée pour obtenir la quantité de matériel nécessaire à une mesure isotopique (environ 100µg). Cette largeur est notée à chaque fois. Entre chaque prélèvement, la pointe de la perceuse, la lame mince et la spatule sont nettoyées à l'air pur sous pression. (Chaque section peut être analysée selon plusieurs secteurs. C'est ce qui est exposé au Chapitre I, 2.)

La poudre issue du perçage du Micromill est recueillie avec des petites spatules et stockée dans des petits tubes de verre.

On obtient ainsi environ une dizaine d'échantillons à analyser pour déterminer la droite de régression linéaire $\delta^{18}\text{O}/\delta^{13}\text{C}$ qui permettra de calculer une température.

IV. Mesures isotopiques

La poudre aragonitique obtenue par les différents modes d'échantillonnage est ensuite grillée sous vide à 350°C pendant 45 minutes pour s'assurer de la disparition de toute trace de matière organique (Duplessy et al. 1986). Entre 80 et 100µg de poudre, pour chaque mesure, sont analysés au spectromètre de masse. Durant ce travail de thèse, deux spectromètres ont été utilisés pour faire ces mesures isotopiques, pour des raisons de disponibilité : un OPTIMA VG, avec bain d'acide commun et à 90°C, et un $\Delta+$, où les gouttes d'acide tombent individuellement sur chaque échantillon. Les deux spectromètres de masse ont été inter-calibré et aucune déviation de l'un par rapport à l'autre n'a été détectée. Pour chacun la reproductibilité des standards est de $\pm 0,07\%$ pour $\delta^{18}\text{O}$ et $\pm 0,05\%$ pour $\delta^{13}\text{C}$.

Les résultats sont exprimés en notation δ et exprimés en ‰ par rapport au V-PDB (Vienna Pee Dee Belemnite) (voir Synthèse Bibliographique).



FICHE TECHNIQUE : ANALYSE STATISTIQUE

I. Estimer les paramètres de droites de régression et leurs erreurs

La méthode la plus simple pour estimer les erreurs sur les droites de régression $\delta^{18}\text{O}/\delta^{13}\text{C}$ des coraux est d'appliquer la méthode des moindres carrés qui consiste à minimiser l'écart entre les mesures et les points théoriques de la droite.

Ceci ne s'applique que dans le cas où les points suivent une distribution normale.

Dans un premier temps on suppose que les valeurs mesurées sont exactes et sans erreur analytique.

Si $y = a + bx$

Alors, la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite de régression peut être calculée selon :

$$a = \frac{(\sum y)(\sum x^2) - (\sum x)(\sum xy)}{n\sum x^2 - (\sum x)^2} \text{ et } b = \frac{n\sum xy - (\sum x)(\sum y)}{n\sum x^2 - (\sum x)^2}$$

Le coefficient de corrélation r est calculé selon :

$$r = \frac{\sum (x - \bar{x})(y - \bar{y})}{\sqrt{\sum (x - \bar{x})^2} \sqrt{\sum (y - \bar{y})^2}}$$

La détermination des erreurs sur les paramètres de la droite de régression en fonction des erreurs de mesure est plus compliquée et nous avons préféré utiliser des logiciels adaptés pour faire ces calculs (Origin ou Isoplot).

II. Estimer l'erreur sur le $\delta^{18}\text{O}_i$

L'erreur sur la valeur $\delta^{18}\text{O}_i$ calculée à partir de la droite de régression des moindres carrés se fait en propageant l'erreur de la droite sur le point. Finalement on trouve la formule suivante :

$$S_{\delta^{18}\text{O}_i} = \sqrt{\text{var}(\delta^{18}\text{O})(1 - r^2)}$$

$S_{\delta^{18}\text{O}_i}$ = écart type du $\delta^{18}\text{O}$ estimé par la projection de $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ sur la droite de régression $\delta^{18}\text{O}$ contre $\delta^{13}\text{C}$, $\text{var}(\delta^{18}\text{O})$ = variance des $\delta^{18}\text{O}$ mesurés, r = coefficient de détermination.



D'autres analyses ont été faites pour estimer l'erreur faite sur la détermination du $\delta^{18}\text{O}_i$. Un test de Monte Carlo a été fait pour estimer à partir d'un nombre de points pris de façon aléatoires dans le jeu de données d'un échantillon toutes les droites de régression possibles par échantillon. Cette autre méthode amplifie largement les barres d'erreur et les sur-estime.

III. Comparer des $\delta^{18}\text{O}_i$

Pour comparer les différents $\delta^{18}\text{O}_i$ calculés une approximation de Welch du t-test a été appliquée. Supposant une distribution normale des valeurs $\delta^{18}\text{O}_i$, il s'agit de calculer l'argument :

$$T = \frac{(\bar{X}_1 - \bar{X}_2)}{\sqrt{\frac{\sigma_1^2}{n_1} + \frac{\sigma_2^2}{n_2}}}$$

où \bar{X}_1 et \bar{X}_2 sont les deux valeurs comparées, assimilées à des moyennes sur n_1 et n_2 points respectivement (correspondant au nombre de mesures ayant servies à les déterminer le $\delta^{18}\text{O}_i$) ; σ_1 et σ_2 sont respectivement les écarts type des valeurs \bar{X}_1 et \bar{X}_2 .

D'après les tables, si $-1,96 \leq T \leq 1,96$, alors on peut dire que les deux échantillons comparés sont identiques à 95%.



FICHE TECHNIQUE : DATATIONS DES CORAUX

I. Datations $^{230}\text{Th}/\text{U}$

1. Principe de la méthode

La décroissance radioactive du ^{238}U donne du ^{234}U donnant à son tour du ^{230}Th . En système fermé et sans ^{230}Th initial, la mesure des rapports d'activité actuel de $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ et $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ permet de calculer un âge (Ivanovitch et Harmon, 1992) selon l'équation :

$$\left[^{230}\text{Th}/^{238}\text{U} \right] = \left(1 - e^{-\lambda_{230}t} \right) + \left(\frac{\lambda_{230}}{(\lambda_{230} - \lambda_{234})} \frac{\delta^{234}\text{U}_t}{1000} \left(1 - e^{-(\lambda_{230} - \lambda_{234})t} \right) \right) \quad (1)$$

où $\lambda_{230} = (9,158 \pm 0,028)10^{-6} \text{ an}^{-1}$ et $\lambda_{234} = (2,8263 \pm 0,0056)10^{-6} \text{ an}^{-1}$ sont les constantes de désintégration de ^{230}Th et ^{234}U respectivement (Cheng et al. 2000), t est le temps écoulé depuis la fermeture du système (ici la formation du carbonate) et avec :

$$\delta^{234}\text{U} = \left[\frac{\left(^{234}\text{U}/^{238}\text{U} \right)_{\text{mesuré}}}{\left(^{234}\text{U}/^{238}\text{U} \right)_{\text{équilibre}}} - 1 \right] 1000 \quad (2)$$

$\left(^{234}\text{U}/^{238}\text{U} \right)_{\text{équilibre}}$ est égal à 1 si on considère le rapport d'activité (Cheng et al. 2000).

L'équation (1) est résolue par une méthode itérative conduite par le logiciel de calcul ISOPLOT (Ludwig 2001)

Il est possible de calculer le rapport d'activité initial $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ($\delta^{234}\text{U}_0$), qui devrait être identique pour des échantillons de même âge :

$$\delta^{234}\text{U}_t = \delta^{234}\text{U}_0 \cdot e^{-\lambda_{234}t} \quad (3)$$

Dans un cas idéal, l'erreur sur la détermination de l'âge réside uniquement dans la précision et la reproductibilité des mesures $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ et $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ et sur la précision avec laquelle les constantes de désintégration sont connues.



2. Préparation des échantillons

Les coraux extraits des carottes, nettoyés et séchés, sont préalablement analysés par diffractométrie aux rayons X afin de s'assurer de la pureté de leur aragonite et de repérer les éventuelles recristallisations en calcite¹ qui témoigneraient d'une ouverture du système et stopperait alors la poursuite des analyses radiométriques.

Un morceau de calice d'environ 0,5g est prélevé sur les échantillons ne montrant pas de recristallisation. Le calice est choisi de façon préférentielle pour sa proximité d'un autre calice dont la composition isotopique C et O doit être analysée. L'échantillon ainsi choisi est ensuite poncé en surface afin d'ôter la couche superficielle du corail et de s'assurer de sa propreté.

Finalement l'échantillon est dissous dans HNO₃ à 7N, puis les éléments U et Th sont séparés par passages successifs sur des colonnes échangeuses d'ions (DOWEX) avec HNO₃ pour éluer l'uranium et HCl. 6N pour éluer le Thorium.

Les filtrats sont séchés puis déposés sur des filaments de Rhénium en vue de leur passage au spectromètre de masse à source solide (ionisation thermique) (Finnigan MAT 262 ; Gif sur Yvette). Les reproductibilités externes pour les standards d'Uranium et de Thorium sont respectivement de $\pm 3\%$ et $\pm 3,4\%$.

Un échantillon sur 6 est un blanc et permet de détecter d'éventuels problèmes de contamination lors de la chimie. En général les blancs contiennent moins de 100pg ²³⁸U et 70pg ²³²Th, ce qui est négligeable.

II. Datations ¹⁴C

Dans la mesure du possible la partie restante du calice ayant servi pour les datation ²³⁰Th/U sert aux datations ¹⁴C. Environ 10mg sont nécessaires pour ces mesures. L'échantillon est nettoyé à l'eau déionisée et aux ultrasons, puis broyé dans un mortier en agate. La poudre ainsi obtenue, subit une faible attaque acide avec une solution de HNO₃ à 0,01N.



Les mesures sont faites sur le Tandetron de Gif sur Yvette (Arnold et al. 1989).

Les blancs utilisés sont des coraux datés par $^{230}\text{Th}/\text{U}$ a plus de 100 000 ans et donnent des âges ^{14}C apparents d'environ 50 000 ans.

Les âges ^{14}C obtenus ont été convertis en âges calibrés grâce au logiciel CALIB REV5.0.1 de Stuiver et Reimer (1986-2005) (Stuiver et Reimer, 1993) en tenant compte quand cela était possible des âges réservoir calculés grâce aux datations conjointes $^{230}\text{Th}/\text{U}$.

¹ Les éventuelles recristallisations en aragonite ne sont pas détectables.

Données utilisées pour réaliser la figure 3 du Chapitre I.

Longitude (°E)	Latitude (°N)	Profondeur (m)	Température (°C)	Salinité (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰SMOW)	Année	Référence
-22,25	57,78	209	8,76	35,23	0,29	1991	CONVEX (Frew et al 2000)
-37	54	212	3,96	34,81	0,09	1991	CONVEX (Frew et al 2000)
-40	59,75	214	4,04	34,93	0,13	1991	CONVEX (Frew et al 2000)
-20	51,75	221	8,72	35,15	0,29	1991	CONVEX (Frew et al 2000)
-22,25	57,78	257	8,84	35,27	0,3	1991	CONVEX (Frew et al 2000)
-37,23	59,48	258	3,73	34,89	0,12	1991	CONVEX (Frew et al 2000)
-24,42	58,05	261	8,41	35,19	0,3	1991	CONVEX (Frew et al 2000)
-40	59,75	269	3,94	34,92	0,15	1991	CONVEX (Frew et al 2000)
-20	51,75	271	8,46	35,13	0,25	1991	CONVEX (Frew et al 2000)
-22,25	57,78	309	8,58	35,23	0,3	1991	CONVEX (Frew et al 2000)
-37	54	310	3,92	34,85	0,14	1991	CONVEX (Frew et al 2000)
-37,23	59,48	312	3,63	34,88	0,15	1991	CONVEX (Frew et al 2000)
-26,97	53,3	312	5,36	34,83	0,17	1991	CONVEX (Frew et al 2000)
-40	59,75	318	3,79	34,91	0,14	1991	CONVEX (Frew et al 2000)
-20	51,75	321	8,18	35,09	0,27	1991	CONVEX (Frew et al 2000)
-20	51,75	422	7,53	35,04	0,23	1991	CONVEX (Frew et al 2000)
-20	51,75	522	7,03	35,04	0,23	1991	CONVEX (Frew et al 2000)
-20	51,75	805	5,91	35,11	0,29	1991	CONVEX (Frew et al 2000)
-26,97	53,3	411	5,04	34,88	0,22	1991	CONVEX (Frew et al 2000)
-26,97	53,3	514	4,89	34,95	0,21	1991	CONVEX (Frew et al 2000)
-26,97	53,3	764	4,02	34,92	0,17	1991	CONVEX (Frew et al 2000)

Longitude (°E)	Latitude (°N)	Profondeur (m)	Température (°C)	Salinité (‰)	$\delta^{18}O$ (‰SMOW)	Année	Référence
-37	54	409	3,74	34,87	0,16	1991	CONVEX (Frew et al 2000)
-37	54	512	3,77	34,89	0,16	1991	CONVEX (Frew et al 2000)
-37	54	766	3,25	34,85	0,12	1991	CONVEX (Frew et al 2000)
-22,25	57,78	407	8,36	35,22	0,3	1991	CONVEX (Frew et al 2000)
-22,25	57,78	504	8,14	35,2	0,28	1991	CONVEX (Frew et al 2000)
-22,25	57,78	760	7,13	35,1	0,23	1991	CONVEX (Frew et al 2000)
-22,25	57,78	760	7,13	35,1	0,24	1991	CONVEX (Frew et al 2000)
-24,42	58,05	512	7,02	35,08	0,19	1991	CONVEX (Frew et al 2000)
-24,42	58,05	512	7,02	35,08	0,23	1991	CONVEX (Frew et al 2000)
-24,42	58,05	766	5,8	35,03	0,14	1991	CONVEX (Frew et al 2000)
-24,42	58,05	766	5,8	35,03	0,2	1991	CONVEX (Frew et al 2000)
-37,23	59,48	512	3,35	34,87	0,1	1991	CONVEX (Frew et al 2000)
-37,23	59,48	766	3,17	34,86	0,08	1991	CONVEX (Frew et al 2000)
-40	59,75	411	3,61	34,9	0,13	1991	CONVEX (Frew et al 2000)
-40	59,75	517	3,47	34,89	0,1	1991	CONVEX (Frew et al 2000)
-35,23	63,53	257	5,39	34,99	0,29	1972	GEOSECS Ostlund et al (1987)
-18,62	62,41	400	8,78	35,24	0,43	1972	GEOSECS Ostlund et al (1987)
-18,62	62,41	725	7,14	35,1	0,3	1972	GEOSECS Ostlund et al (1987)
-18,62	62,41	979	5,47	35,05	0,28	1972	GEOSECS Ostlund et al (1987)
-35,23	63,53	509	4,46	34,93	0,25	1972	GEOSECS Ostlund et al (1987)
-47	35,58	503	15,32	36,06	0,91	1972	GEOSECS Ostlund et al (1987)
-35,13	63,31	508	4,46	34,93	0,25	1972	GEOSECS Ostlund et al (1987)

Longitude (°E)	Latitude (°N)	Profondeur (m)	Température (°C)	Salinité (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰SMOW)	Année	Référence
5,34	64,12	510	1,74	35,01	0,33	1972	GEOSECS Ostlund et al (1987)
-35,23	63,53	904	3,88	34,91	0,2	1972	GEOSECS Ostlund et al (1987)
-27,27	65,55	555	-0,18	34,93	0,28	1972	GEOSECS Ostlund et al (1987)
-42,33	56,56	560	3,72	34,89	0,16	1972	GEOSECS Ostlund et al (1987)
-27,27	65,55	606	-0,19	34,92	0,34	1972	GEOSECS Ostlund et al (1987)
-42,33	56,56	662	3,51	34,86	0,16	1972	GEOSECS Ostlund et al (1987)
-5,34	64,12	709	0,72	34,95	0,25	1972	GEOSECS Ostlund et al (1987)
-18,37	62,24	727	7,14	35,10	0,30	1972	GEOSECS Ostlund et al (1987)
-47	35,58	746	10,84	35,39	0,54	1972	GEOSECS Ostlund et al (1987)
-42,33	56,56	761	3,45	34,85	0,18	1972	GEOSECS Ostlund et al (1987)
-42,33	56,56	861	3,42	34,85	0,17	1972	GEOSECS Ostlund et al (1987)
-47	35,58	899	7,36	35,07	0,32	1972	GEOSECS Ostlund et al (1987)
-35,13	63,31	906	3,88	34,91	0,20	1972	GEOSECS Ostlund et al (1987)
-5,34	64,12	907	-0,03	34,92	0,29	1972	GEOSECS Ostlund et al (1987)
-42,33	56,56	926	3,44	34,86	0,20	1972	GEOSECS Ostlund et al (1987)
-18,37	62,24	980	5,47	35,05	0,27	1972	GEOSECS Ostlund et al (1987)
-47	35,58	992	6,23	35,02	0,26	1972	GEOSECS Ostlund et al (1987)
-35,13	63,31	1005	3,81	34,90	0,20	1972	GEOSECS Ostlund et al (1987)
-42,33	56,56	1082	3,58	34,91	0,26	1972	GEOSECS Ostlund et al (1987)
-47	35,58	1092	5,34	35,02	0,26	1972	GEOSECS Ostlund et al (1987)
-5,34	64,12	1147	-0,57	34,91	0,26	1972	GEOSECS Ostlund et al (1987)
-42,33	56,56	1191	3,72	34,94	0,24	1972	GEOSECS Ostlund et al (1987)

Longitude (°E)	Latitude (°N)	Profondeur (m)	Température (°C)	Salinité (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰SMOW)	Année	Référence
-18,37	62,24	1200	4,55	34,98	0,25	1972	GEOSECS Ostlund et al (1987)
-54,08	56,98	10	2,93	34,83	0,15	1976	Tan and Strain (1980/3/5-1996)
-54,08	56,98	20	2,93	34,83	0,15	1976	Tan and Strain (1980/3/5-1996)
-54,08	56,98	1934	3,3	34,94	0,22	1976	Tan and Strain (1980/3/5-1996)
-54,08	56,98	2126	3,13	34,94	0,05	1976	Tan and Strain (1980/3/5-1996)
-54,08	56,98	2515	2,77	34,94	0,22	1976	Tan and Strain (1980/3/5-1996)
-54,08	56,98	2705	2,57	34,94	0,17	1976	Tan and Strain (1980/3/5-1996)
-54,08	56,98	2985	2,1	34,91	0,12	1976	Tan and Strain (1980/3/5-1996)
-54,08	56,98	3071	1,86	34,91	-0,01	1976	Tan and Strain (1980/3/5-1996)
-54,08	56,98	2320	**	**	0,02	1976	Tan and Strain (1980/3/5-1996)
-54,08	56,98	2893	**	**	0,05	1976	Tan and Strain (1980/3/5-1996)
-54,08	56,98	3030	**	**	0,09	1976	Tan and Strain (1980/3/5-1996)
-4,73	36,17	100	14,77	36,97	0,92	1990	Pierre (1999)
-4,73	36,17	150	13,49	37,99	1,12	1990	Pierre (1999)
-4,73	36,17	175	13,14	38,25	1,2	1990	Pierre (1999)
-4,73	36,17	250	13,02	38,44	1,27	1990	Pierre (1999)
-4,73	36,17	275	13,02	38,45	1,31	1990	Pierre (1999)
-4,73	36,17	325	13,01	38,47	1,27	1990	Pierre (1999)
-4,73	36,17	350	13	38,47	1,21	1990	Pierre (1999)
-4,73	36,17	400	12,98	38,47	1,21	1990	Pierre (1999)
-3,4	36	100	14,04	37,76	1,3	1990	Pierre (1999)
-3,4	36	200	13,17	38,26	1,47	1990	Pierre (1999)

Longitude (°E)	Latitude (°N)	Profondeur (m)	Température (°C)	Salinité (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰SMOW)	Année	Référence
-3,4	36	400	13,04	38,47	1,47	1990	Pierre (1999)
-2,05	36,33	100	14,11	37,59	1,23	1990	Pierre (1999)
-2,05	36,33	200	13,09	38,3	1,35	1990	Pierre (1999)
-2,05	36,33	300	13,06	38,42	1,35	1990	Pierre (1999)
-2,05	36,33	400	13,06	38,47	1,47	1990	Pierre (1999)
-1,78	36,53	100	13,71	38,13	1,45	1990	Pierre (1999)
-1,72	36,6	100	13,75	38,05	1,38	1990	Pierre (1999)
-1,72	36,6	200	13,08	38,34	1,52	1990	Pierre (1999)
-1,72	36,6	300	13,11	38,45	1,45	1990	Pierre (1999)

Compilation des bases de données température de l'eau entre 700 et 800 m de profondeur dans le chenal de Rockall (ARGO, World Ocean Database, Woce Hydrographic Program)

Année	Mois	Nombre de mesures	Température
1972	9	1	7,7
1972	10	9	7,4
1979	4	3	7,9
1979	5	4	8,2
1980	4	3	8,6
1980	9	2	9,4
1987	7	3	8,2
1987	8	4	8,0
1988	2	4	8,1
1991	6	3	6,3
1991	7	7	8,0
1991	9	1	8,2
1992	2	1	8,8
1992	6	7	8,5
1993	5	5	8,2
1994	4	3	8,8
1994	5	5	8,1
1994	6	78	8,8
1994	7	11	9,0
1994	8	31	8,2
1994	9	13	7,1
1994	10	5	8,0
1994	11	10	8,2
1994	12	9	8,5
1995	1	4	8,5
1995	3	12	8,4
1995	4	16	8,0
1995	5	6	8,7
1995	6	9	8,0
1995	8	4	8,7
1995	9	5	8,9
1995	9	5	8,8
1995	10	7	8,0
1995	11	10	7,9
1995	12	2	7,8
1996	1	1	8,5
1996	3	2	9,1
1996	4	1	7,7
1996	5	22	8,0
1996	5	5	8,8
1996	7	8	9,3
1996	8	9	8,8
1997	5	1	9,8
1997	9	1	8,8

Données utilisées pour réaliser la figure 18 du Chapitre II.

Latitude (°N)	Longitude (°W)	Profondeur (m)	Température (°C)	Salinité	$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ (‰PDB)	Référence
60	18	777	6,71	35,072	1,02	GEOSECS (Kroopnick. 1980)
51	43	636	4,889	34,957	1	GEOSECS (Kroopnick. 1980)
44	42	828	5,23	35,013	1,02	GEOSECS (Kroopnick. 1980)
44	42	702	5,715	35,105	0,75	GEOSECS (Kroopnick. 1980)
57	42	760	3,451	34,85	1,27	GEOSECS (Kroopnick. 1980)
54	34	799	4,294	34,951	1,13	GEOSECS (Kroopnick. 1980)
61	40	646	3,947	34,922	1,18	GEOSECS (Kroopnick. 1980)
62,9	19,9	750	5,87	35,062	0,89	WOCE
61,9	20	750	6,62	35,08	0,89	WOCE
61	19,9	750	6,3	35,06	0,89	WOCE
58,9	20	750	7	35,069	0,99	WOCE
57	19,9	750	7,42	35,116	0,8	WOCE
55	19,9	750	6,81	35,102	0,8	WOCE
53	20	750	6,37	35,062	0,82	WOCE
50	19,9	750	7,03	35,191	0,56	WOCE
48	20	750	8,14	35,314	0,77	WOCE
40,9	19,9	750	10,5	35,498	0,74	WOCE
37,9	19,9	750	10,34	35,6	0,83	WOCE
34,9	20,5	750	9,7	35,497	0,9	WOCE
32,9	21,8	750	10,33	35,524	0,8	WOCE
36	9	700	11	35,731	1,3	DUPLESSY (1972)
36,36	1,42	500	12,9	38,461	0,82	PIERRE (1999)
36,36	1,42	1000	12,8	38,44	0,99	PIERRE (1999)
36,26	1,55	500	12,958	38,465	0,98	PIERRE (1999)
36,26	1,55	1000	12,932	38,463	0,94	PIERRE (1999)
36	1,07	1000	12,794	38,441	1,12	PIERRE (1999)

Latitude (°N)	Longitude (°W)	Profondeur (m)	Température (°C)	Salinité (‰)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ (‰PDB)	Référence
35,41	3,6	500	12,972	38,452	1,22	PIERRE (1999)
35,41	3,6	1000	12,794	38,442	1,05	PIERRE (1999)
36,09	2,12	1000	12,798	38,44	1	PIERRE (1999)
36,36	1,43	500	12,926	38,466	0,95	PIERRE (1999)
36,36	1,43	1000	12,8	38,44	0,99	PIERRE (1999)
36,32	1,47	500	12,45	38,467	0,89	PIERRE (1999)
36,32	1,47	1000	12,811	38,444	0,93	PIERRE (1999)
36,2	2,3	500	12,977	38,467	1,03	PIERRE (1999)
36,2	2,3	1000	12,803	38,437	1,06	PIERRE (1999)
36	3,24	400	13,037	38,47	0,88	PIERRE (1999)
36	3,24	1000	12,773	38,44	1,02	PIERRE (1999)
36,1	4,44	850	12,808	38,444	0,96	PIERRE (1999)

X-RAY ANALYSIS OF GEOMOUND CORES

REPORT

10/02/2002 - 13/02/2002

Introduction

X-ray analysis have been performed during the 10/02/02 to 13/02/02 at the Department of Geology and Oceanography of the University of Bordeaux I. The measurements have been done by the Scopix Team (O. Weber, M. Cremer, J. Saint-Paul). The Geomound team was represented by D. Blamart (LSCE), D. Van Rooij (RCMG), T. Richter (NIOZ) and A. Lutringer (LSCE).

Eight cores have been analysed for two different purposes. The first one is to determine the location of the corals in the cores taken on the top of the carbonate mounds. The second is to obtain X-ray records of the different lithological facies of the sediments close to the mounds.

Material and method

Eight cores have been analysed (see table 1). Five of them were not opened. They were cut into two subsections of 75 cm in order to facilitate the movement of the core during the experiment. We collected the pieces of corals present at the end of the sections.

We analysed slabs from the three other cores.

CORE	OPEN	ANALYSIS	SAMPLING
MD01-2451G	no	full core cut, visualisation of the corals in the core	at each 75cm when corals. 6 samples
MD01-2454G	no	full core cut, visualisation of the corals in the core	at each 75cm when corals. 1 sample
MD01-2455G	no	full core cut, visualisation of the corals in the core	at each 75cm when corals. 1 sample
MD01-2363G	no	full core cut, visualisation of the corals in the core	at each 75cm when corals. 7 samples
MD01-2459G	no	full core cut, visualisation of the corals in the core	at each 75cm when corals. 4 samples
MD99-2327	yes	Slabs	none
MD01-2449	yes	Slabs	none

The X-ray analysis enable us to see the occurrence of corals in the different cores and their location. Knowing which cores do contain corals and which ones do not, we will establish a strategy to open them. The ones with corals will be frozen and cut with a diamond saw, the others could be opened normally.

The X-ray slabs of core MD99-2327 (only the clayey interval) reveal the presence of a heavily bioturbated facies with faint laminations and sparse dropstones.

D. Blamart will analyse carefully the acquired imagery in order to determine the number of (sub)sections containing corals that will have to be opened on an alternative way. D. Van Rooij will examine the possibilities within reach of Ghent University in order to open these cores using a diamant saw.

A. Lutringer



doi:10.1016/S0016-7037(00)01203-6

Stable isotopes in deep-sea corals and a new mechanism for “vital effects”

J. F. ADKINS,^{1,*} E. A. BOYLE,² W. B. CURRY,³ and A. LUTRINGER^{1,4}¹Geological and Planetary Sciences, MS 100-23, Caltech, 1200 E California Boulevard, Pasadena, CA 91125, USA²Earth, Atmosphere and Planetary Sciences, MIT, E34-200, Cambridge, MA 02139, USA³Department of Geology and Geophysics, WHOI, Woods Hole, MA 02543, USA⁴Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, CNRS, Bat 12, av. de la Terrasse, FR-91198 Gif sur Yvette Cedex, France

(Received January 24, 2002; accepted in revised form September 13, 2002)

Abstract—Offsets from isotopic equilibrium in biogenic carbonates have complicated paleoclimate reconstructions for decades. A new archive of climate, deep-sea corals, is used to evaluate the calcification processes, independent of photosynthesis, that contribute to these offsets. Carbon and oxygen stable isotope data from six modern deep-sea corals show strong linear trends between $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$. Slopes of these trends between samples are similar and range between 1.9 to 2.6 for $\Delta\delta^{13}\text{C}/\Delta\delta^{18}\text{O}$. Linear trends intersect isotopic equilibrium for $\delta^{18}\text{O}$ and are slightly depleted for $\delta^{13}\text{C}$. Variations in the isotopic ratios are strongly correlated with the density banding structure. Isotopically depleted aragonite is associated with light, quickly precipitating bands, whereas isotopically enriched points correspond to slowly accumulating, less dense aragonite. The densest white band at the trabecular center is furthest from isotopic equilibrium for both carbon and oxygen. Data from this region fall off the linear trend between $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$. This deviation, where $\delta^{13}\text{C}$ remains constant while the $\delta^{18}\text{O}$ continues to decrease, does not support “vital effect” mechanisms that call upon kinetic fractionation to explain offsets from isotopic equilibrium. We propose a new mechanism for vital effects in these deep-sea corals that is based on a thermodynamic response to a biologically induced pH gradient in the calcifying region. Copyright © 2003 Elsevier Science Ltd

1. INTRODUCTION

Oxygen isotopic variations in biogenic carbonates are a powerful tool for understanding the temperature of past climates. Urey (1947) established the theoretical basis for the $\delta^{18}\text{O}$ thermometer by calculating the relevant fractionation factors. McCrea (1950) verified these calculations with laboratory experiments of inorganic calcites. Epstein (1953) et al. measured mollusks from a variety of temperatures and demonstrated that this biogenic CaCO_3 is at isotopic equilibrium for $\delta^{18}\text{O}$. These studies established the basis for evaluating isotopic equilibrium in biogenic carbonates. Later work used the isotopic variations found in planktonic foraminifera to establish that the Pleistocene has been punctuated by large oceanic temperature shifts associated with glacial/interglacial cycles (Emiliani, 1966). These results were modified when it was recognized that fluctuations in global ice volume could account for more than half of the observed $\delta^{18}\text{O}$ signal (Shackleton, 1967; Dansgaard and Tauber, 1969). However, the global nature of marine $\delta^{18}\text{O}$ variations on glacial to interglacial time scales, and the recognition that they are paced by variations in the Earth's orbit, have led to the establishment of $\delta^{18}\text{O}$ as a key chronometer in paleoceanography (Hays et al., 1976). Decades of research have borne out Urey's original insight that the $\delta^{18}\text{O}$ of biogenic carbonates are a fundamental tool for reconstructing past climates.

Other impressive climatic information has come from stable isotopic studies of the skeletons of reef building surface-water corals. Because of the seasonal cycle's effect on the $\delta^{18}\text{O}$ of coralline aragonite, early work confirmed that the alternating

light and dark density bands of coral skeletons represented annual accumulation (Fairbanks and Dodge, 1979). This result had been previously established by radiometric techniques (Knutson et al., 1972). In addition, long records from modern corals in the tropics record variations in the amplitude and period of the El Niño Southern Oscillation (ENSO; e.g., Cole et al., 1993). Holocene records have the potential to record how the ENSO signal is altered under different radiative forcing (McCulloch et al., 1996).

However, many of these paleoclimate studies are based on $\delta^{18}\text{O}$ signals that are out of isotopic equilibrium with respect to inorganic precipitates. Early work on benthic foraminifera demonstrated that different species growing in the same environment were offset in their $\delta^{18}\text{O}$ values, indicating that at least some species were offset from equilibrium (Duplessy et al., 1970). By sampling at high spatial resolution, McConnaughey (1989a) demonstrated that equilibrium offsets in coralline aragonite have a distinct spatial structure. Most climate studies, in both foraminifera and corals, circumvent this problem by assuming a time independent, constant offset from equilibrium and then interpret relative changes only. This offset is referred to as a “vital effect” (Weber and Woodhead, 1972). Understanding the chemical mechanism behind this effect has been a long-standing problem and a number of studies have addressed key parts of it. For instance, isotopic measurements in foraminifera from controlled culture experiments show that the offset is correlated with the carbonate ion content of the growth environment (Spero et al., 1997). However, without considering the carbonate ion effect, evidence from sclerosponges shows that these animals precipitate at equilibrium (Böhm et al., 2000). For $\delta^{18}\text{O}$ in aragonite, it is difficult to establish true inorganic equilibrium because there are no controlled inorganic

* Author to whom correspondence should be addressed (jess@gps.caltech.edu).

precipitation experiments. Why vital effects occur in some species and not others is an important question that limits geochemical studies of past climates. This article uses a new archive, deep-sea corals, to address that basic question.

McConnaughey (1989a) used the difference between symbiont bearing and nonsymbiont bearing coral species from the same growth environment to constrain the chemical mechanisms behind vital effects. His work established that the algal uptake of dissolved inorganic carbon (DIC) affects skeletal $\delta^{13}\text{C}$, presumably by leaving the residual inorganic calcification “pool” enriched in ^{13}C . He also documented a strong linear trend in $\delta^{18}\text{O}$ vs. $\delta^{13}\text{C}$ of the azooxanthellar coral *Tubastrea*, and ascribed this trend to a kinetic fractionation factor associated with the hydration of $\text{CO}_{2(\text{aq})}$. Because this is the slow step in inorganic carbon speciation, McConnaughey calculated that it was possible for the coral to calcify faster than the hydration step could obtain isotopic equilibrium, thus preserving the kinetic fractionation in the skeleton. This kinetic fractionation mechanism is the widely accepted explanation for isotopic vital effects (McConnaughey, 1989b).

Several other studies have examined the calcification mechanism by using isotopic labeling techniques with corals either grown in culture or *in situ*. Symbiont containing corals from the Gulf of Eilat (*Stylophora pistillata*) show an $\sim 11\times$ increase in calcification rate during the daytime (Erez, 1978). This increase also shows a trend to lighter $\delta^{18}\text{O}$ with increased photosynthesis (and generally higher calcification rates), in good agreement with McConnaughey’s model. However, the $\delta^{13}\text{C}$ values showed depletion with higher photosynthetic rates. This contradiction may be rationalized as originating from “kinetically light” carbon overwhelming the photosynthetic enrichment, at least for this species at this location. Erez also documented a 5 to $10\times$ larger calcification rate when ^{45}Ca uptake was used as compared with ^{14}C uptake. This result implies that there is a carbon “pool” in the calcifying region that buffers skeletal carbon from the addition of tracer to the exterior environment. Detailed studies of the symbiotic coral, *Stylophora pistillata*, confirm the presence of a carbon pool and show that much of the skeleton in this species is derived from metabolic carbon as opposed to seawater DIC (Furla et al., 2000).

In this article, we use six modern deep-sea corals to further investigate stable isotopic vital effects. Because these species are free from the complications of photosynthetic symbionts and they grow in well characterized, homogeneous environments, deep-sea corals are an excellent taxonomic group for studying the effect of calcification alone on stable isotopic fractionation. Our linear trends between $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ agree with the more diverse sample set described in previous work (Smith et al., 2000). However, we use microsampling techniques to uncover a break in the $\delta^{18}\text{O}$ vs. $\delta^{13}\text{C}$ slope at the lightest values. Data from this newly formed aragonite show very light $\delta^{18}\text{O}$ values that do not fall on the linear trend formed by the rest of the skeleton. These data imply that a kinetic fractionation is not tenable as an explanation for our anomalous vital effects. This anomalous data motivated us to develop an alternative model for coral isotope fractionation that is based on thermodynamic responses to the enzyme-mediated chemistry of the semi-isolated calcification “pool.”

Table 1. Equilibrium calculations for stable isotopes.

Variable	Sample			
	47407	78459	84820	A260-49
Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	5.5 ± 1.0	3.2 ± 0.3	5.6 ± 0.2	3.6 ± 0.2
Salinity ^a	34.2 ± 0.1	34.96 ± 0.02	34.56 ± 0.02	34.97 ± 0.02
$[\text{PO}_4]^a$ (μM)	1.8 ± 0.0	1.2 ± 0.1	2.8 ± 0.2	1.2 ± 0.1
$\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ ^b (‰)	0.3 ± 0.2	$0.3 \pm .1$	0.1 ± 0.1	0.3 ± 0.1
$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ ^c (‰)	0.6 ± 0.4	1.0 ± 0.25	-0.2 ± 0.1	1.0 ± 0.25
$\delta^{18}\text{O}_{\text{aragonite}}$ ^d (‰)	3.7 ± 0.7	4.5 ± 0.4	3.9 ± 0.2	4.4 ± 0.2
$\delta^{13}\text{C}_{\text{aragonite}}$ ^e (‰)	3.3 ± 0.6	3.7 ± 0.5	2.5 ± 0.5	3.7 ± 0.5

^a Estimated from Joe Reid Database (personal communication).

^b Interpolated from data in Broecker (1986).

^c Calculated from $[\text{PO}_4]$ regression and $\delta^{13}\text{C}$ of core tops in Duplessy et al. (1984).

^d From Grossman and Ku (1986), Eqn. 1.

^e From Romanek et al. (1992).

2. METHODS

Two types of images are used in this study. Transmitted light photonegatives are collected by polishing a $\sim 200\text{-}\mu\text{m}$ -thick slab of coral that is epoxied to a glass slide. This “top view” is placed in a photographic enlarger and exposed as if it were a regular negative. Petrographic microscope images are made from true thin sections ($\sim 30\text{ }\mu\text{m}$ thick). Under cross-polarized transmitted light, a digital image is collected with a Nikon Cool Pix 990 camera and converted to gray scale in Adobe Photoshop software.

Samples for isotopic analysis are obtained by two different techniques. Breaking pieces by hand from either the septal or the thecal region of a single septum preserves little spatial information but provides large samples relatively quickly. Microsampling following a digitized image provides small amounts of carbonate at high spatial resolution with precise control of the sample’s location. To obtain this spatial resolution, we use a computer-controlled micromill maintained at the Woods Hole Oceanographic Institution (Weidman et al., 1994). A coral slab is prepared by embedding the sample in epoxy on a glass slide and grinding it to the correct thickness ($\sim 200\text{ }\mu\text{m}$) on a lap wheel. This is the same slab that is used to make the photonegative described above. The image is used to drive the micromill perpendicular to the banding pattern. Starting at the edge of the sample, the mill shaves successive layers from within the same band until there is $\sim 40\text{ }\mu\text{g}$ of aragonite ($\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ along the x-axis). The sample is collected, weighed, and placed directly into a Kiel device autosampler tube (see below). The remaining powder is removed by compressed air to ensure there is no cross contamination.

All isotopic data are collected on a Finnigan MAT-252 light gas mass spectrometer at the Woods Hole Oceanographic Institution. This machine is fitted with an automatic carbonate sample introduction system, the Kiel device, which uses a preset reaction time of 10 min. Two separate reaction lines are run simultaneously to save time during sample handling. All data are reported as per mil values and are corrected to the VPDB scale by comparison with the NBS-19 carbonate standard (Craig, 1957; Gonfiantini et al., 1995). A full description of the data correction procedures has been reported earlier (Ostermann and Curry, 2000).

Equilibrium values for the $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ of aragonite are estimated from the equations of Grossman and Ku (1986) and Romanek et al. (1992), respectively (Table 1). The equilibrium carbon isotopic values calculated by Romanek et al. use the $\text{CO}_{2(\text{g})}\text{-HCO}_3$ fractionation factor determined by Mook et al. (1974). This value has recently been updated by Zhang et al. (1995) and has the potential to change equilibrium calculations for $\delta^{13}\text{C}$ by several tenths of a permil. Temperature, salinity and $[\text{PO}_4]$ are estimated from proximal hydrographic stations in the Joe Reid database (J. Reid, SIO, personal communication). Phosphate data were checked against nearby GEOSECS stations and are used to estimate the carbon isotopic ratio of the DIC in which the corals grew. We used the DIC $\delta^{13}\text{C}$ data in Duplessy et al. (1984) and our estimated phosphate concentration to generate the line, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} =$

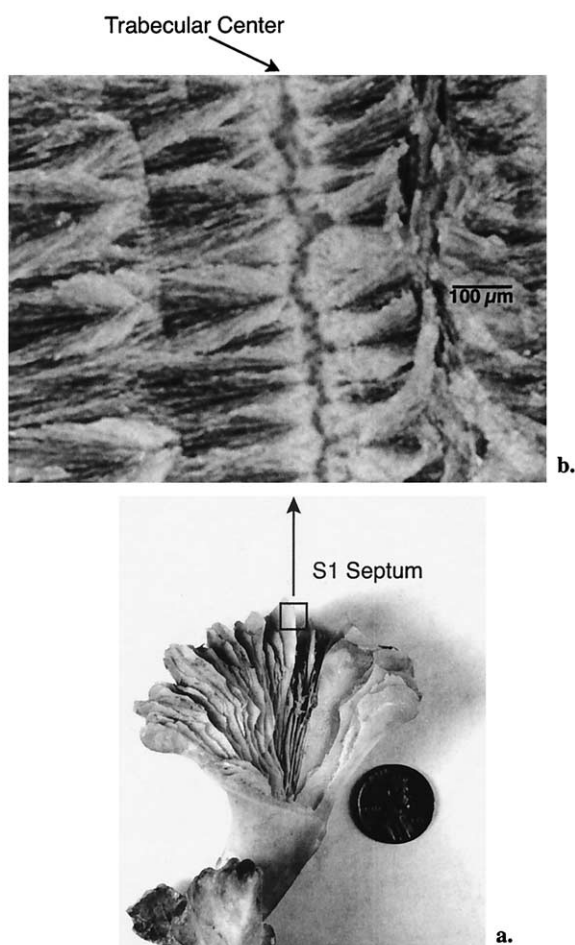


Fig. 1. Photographs of *D. cristagalli*. (a) Sample 36544 with half of the skeleton cut away to show where the single polyp sits within the radially symmetric septa. (b) Cross-polarized petrographic microscope image (5 \times) of the calcifying center (trabecula) from a single S1 septum. Small circles represent the nucleation sites for skeletal formation. Moving away from this trabecular plane, massive fine-grained crystals are followed by "bouquets" of aragonite needles. Light and dark needle packages correspond to the behavior of optically aligned crystals under the cross-polarized light.

1.863 to $0.716 \times [\text{PO}_4]$ ($r^2 = 0.96$ over a $[\text{PO}_4]$ range of 1.0 to 2.8 $\mu\text{mol/kg}$). Seawater oxygen isotopic values were estimated from the GEOSECS database as described in Broecker (1986).

One conclusion of this work, that follows previous studies (McCrea, 1950; Usdowski et al., 1991; Zeebe, 1999), is that pH is an important component of ^{18}O equilibrium. Currently, most studies use the temperature and the water oxygen isotopic value to define equilibrium $\delta^{18}\text{O}$. We follow that practice here. However, we recognize that some sort of reference pH needs to be established to compare inorganic studies with biogenic precipitates. Even more importantly, further work on the mutual dependence of $\delta^{18}\text{O}$ values on pH and temperature needs to be performed with inorganic precipitates.

3. RESULTS

3.1. Calcification Images

The skeletal structure of *Desmophyllum cristagalli* has been extensively described elsewhere (Sorauf and Jell, 1977; Lazier et al., 1999). In Figure 1, we show the major coral hard parts

that are important to this work. Septa are radially symmetric around the individual polyp. The largest of these septa, the S1 series, all contain axial, visible white bands, which form the trabecular center. Under 5 \times magnification and cross-polarized light, several of the characteristic features of this central calcifying region are clearly displayed. The white band is a region of irregular fine crystals. Small circles form a chain of calcification centers, from which "bouquets" of aragonite needles radiate. It is clear from the cross-polarized light image (Fig. 1) that these crystal bunches are optically oriented. The exact relationship between the dark, possibly organic circles and the aragonite bouquets is not yet understood. However, it is clear from this image that the trabecular center (massive amorphous fine crystals) and the bulk of the rest of the septum (needle bouquets) are part of the same calcification process. Needle bouquets can be traced to individual spheres at the trabecular center. Densely packed fine crystals in the trabecula indicate rapid crystallization, whereas the long, well-organized needle bouquets indicate relatively slow growth conditions.

3.2. Hand Sampling

Results from hand sampling four individual deep-sea corals are shown in Figure 2. The most striking aspect of these data is the strong linear relationship between $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$. A single septum from one individual can span $\sim 5\%$ in $\delta^{18}\text{O}$ and $\sim 12\%$ in $\delta^{13}\text{C}$. For *D. cristagalli*, these trends intersect isotopic equilibrium (black squares in Fig. 2), a fact that has been noted by previous work on this species (Smith et al., 2000). We cannot accurately estimate an aragonite equilibrium value for sample 36544 because we do not know the hydrography of the fjord in which it grew. However, the offset in $\delta^{18}\text{O}$ between this sample and the others indicates that the fjord waters are either fresher or warmer than the open ocean. Slopes of $\delta^{18}\text{O}$ vs. $\delta^{13}\text{C}$ for all individuals in this article fall in the narrow range of 1.9 to 2.6 (Table 2). Standard errors on the slopes average about ± 0.1 and demonstrate that small differences among the several samples are significant at the 95% confidence limit. Although the data from the one *Lophelia* sample falls at the low end of the *D. cristagalli* data, it still overlaps with two other samples. Overall, the slope differences between samples of different genera are not large, but they are distinguishable.

The most outstanding characteristic of the *Lophelia* sample is its large offset from equilibrium. By extrapolating the measured data to the $\delta^{18}\text{O}$ equilibrium value, it is clear that the $\delta^{13}\text{C}$ of AII-260-49 is depleted in ^{13}C by over 3‰. As will be discussed later, this effect is probably due to the incorporation of a significant amount of respired carbon into the *Lophelia* skeleton. This effect is not observed in the other samples. It is clear in the *D. cristagalli* corals that the septal aragonite is more homogenous than the thecal CaCO_3 and that thecal material tends to be more isotopically depleted than the septum. We investigated this trend further by microsampling two separate *D. cristagalli* samples.

3.3. Microsampling

Along with the coral's banding pattern, oxygen isotopic results from microsampling Pacific sample 47407 are shown in Figures 3 and 4. Banding patterns in these figures are from the

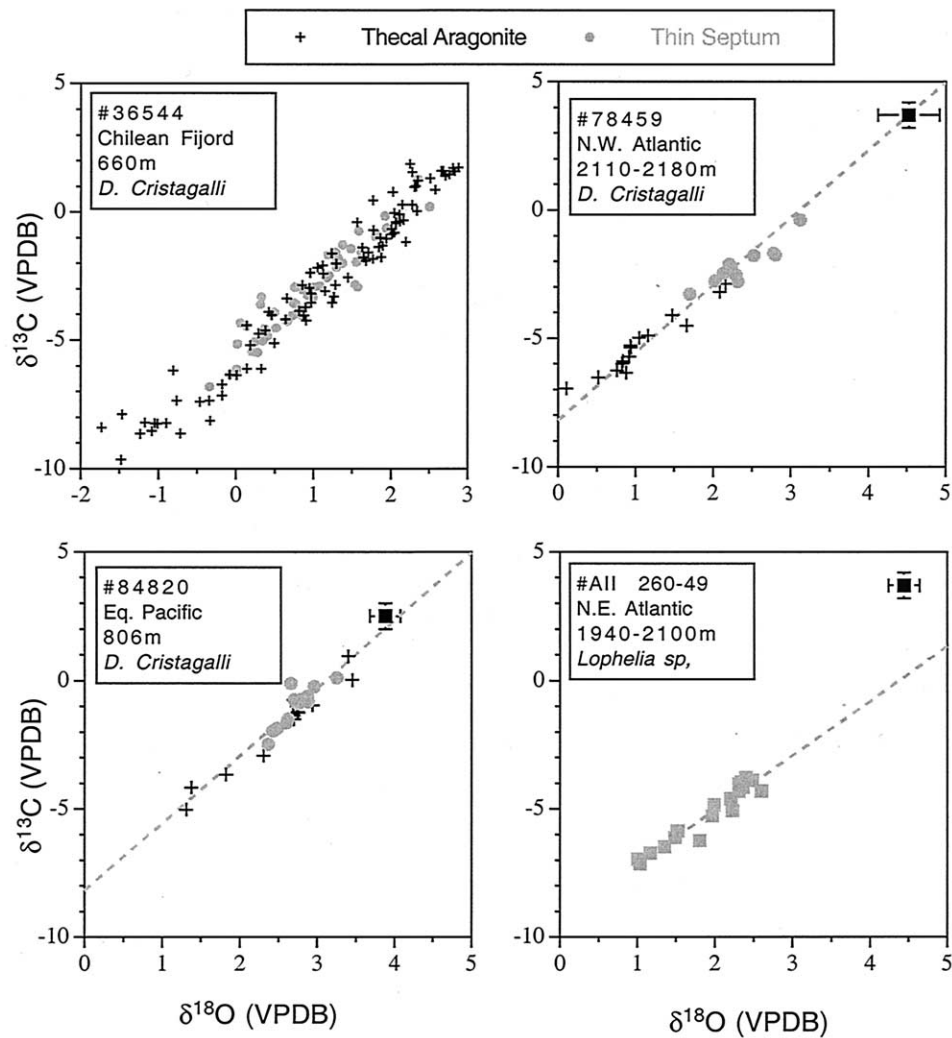


Fig. 2. Stable isotope data from single septa on four modern deep-sea corals. Black squares indicate the estimated aragonite equilibrium value for the open ocean sites where there is near by hydrographic data. Plus signs are from the thecal aragonite, the outer rim of the skeleton where septa join together. Gray circles are from the thin septum. Dashed lines are the best linear fit to the data. *D. cristagalli* trends clearly intersect isotopic equilibrium, whereas the *Lophelia* sample is several permil depleted in $\delta^{13}\text{C}$ relative to $\delta^{18}\text{O}$.

photonegative images described in the Methods section. Microsampling milled a swath across the coral slab that is as wide as the y-axis in Figure 3 is long. Plateaus in $\delta^{18}\text{O}$ represent the distance required to microsample enough CaCO_3 to make a measurement. There is a clear association between the arago-

nite's optical density and its isotopic value. White bands are always more depleted in $\delta^{18}\text{O}$ than dark bands. Because these are negative images, white bands are optically denser than their darker counterparts. Where two septa meet in the thecal region (Fig. 3) there is a "confused" banding pattern and the isotopic

Table 2. Regression statistics for deep-sea coral stable isotopes. For microsampled corals 36544, 47407, and JFA 41.12, the regression statistics are for the linear trends excluding points from the trabecular centers.

Sample	Species	Depth (m)	Latitude	Longitude	Slope	2 σ error	Intercept (‰)	2 σ error	Fit r^2
78459	<i>D. cristagalli</i>	2110–2180	38.45°N	72.39°W	2.24	0.17	−7.53	0.29	0.97
84820	<i>D. cristagalli</i>	806	0.14°N	91.36°W	2.59	0.31	−8.74	0.89	0.91
All-260-49	<i>Lophelia</i>	1940–2100	33.36°N	62.26°W	2.16	0.32	−9.98	0.71	0.92
36544	<i>D. cristagalli</i>	636	51.52°S	73.41°W	2.59	0.11	−5.62	0.15	0.94
47407	<i>D. cristagalli</i>	549	54.49°S	129.48°W	2.36	0.13	−6.53	0.35	0.97
JFA 41.12	<i>D. cristagalli</i>	1000–2000	38°12.3'N	26°26.1'W	1.94	0.12	−6.55	0.12	0.99

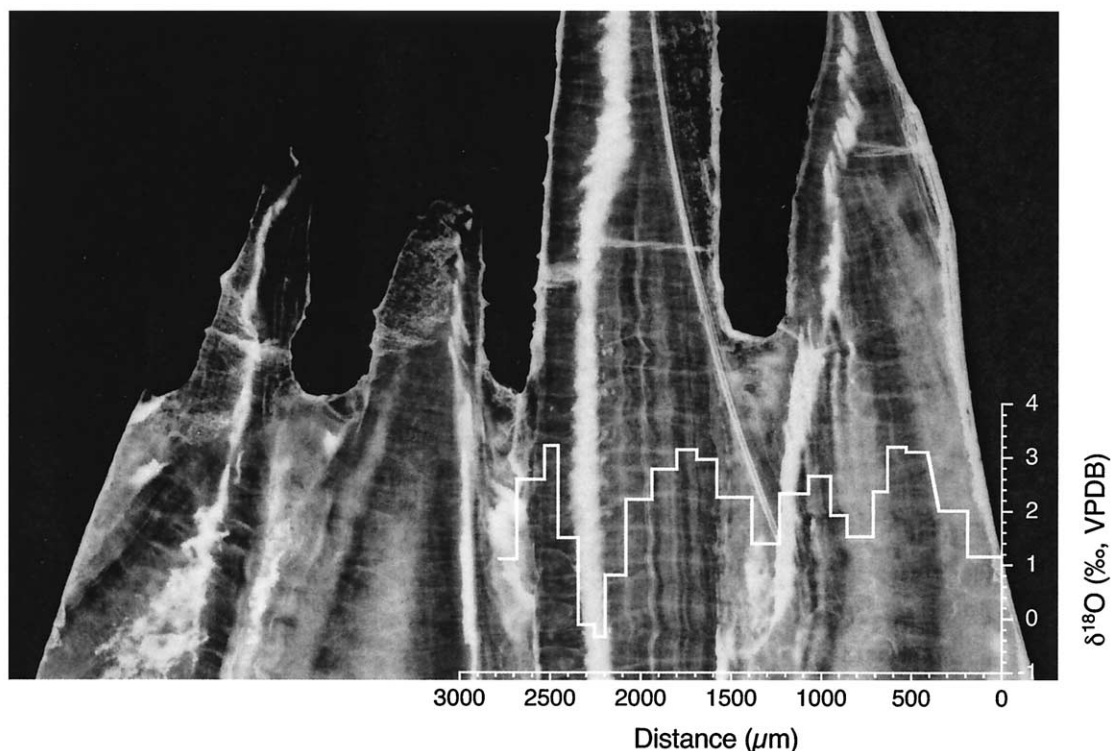


Fig. 3. $\delta^{18}\text{O}$ results from microsampling the thecal region of *D. cristagalli* sample 47407-G. Banding is due to the optical density variations in the $\sim 200\text{-}\mu\text{m}$ -thick slab. The trabecular center of the large S1 septum is the white band at $2300\text{ }\mu\text{m}$. The curved line near this band is a scratch on the glass slide. Banding in the other smaller septa is clearly different than the original S1 septum. Each isotopic point represents an $\sim 150\text{-}\mu\text{m}$ -long swath with a micro-sampler that is as wide as the $\delta^{18}\text{O}$ axis. Approximately $40\text{ }\mu\text{g}$ of powder was collected for each measurement. There is a clear correlation between the banding pattern and the $\delta^{18}\text{O}$ value.

data lie between the dark and light extremes reflecting this complicated structure. Within the theca, bands in the smaller side septa are wider than those in the large S1 septum and still show the trend between isotopes and banding. In Figure 3, the largest spatial gradient in isotopic value is between the white trabecular center and the adjoining material of the S1 septum. Because $\delta^{13}\text{C}$ is tightly correlated to $\delta^{18}\text{O}$ in this region, the carbon isotope data show identical results and are not reproduced in a separate figure. Within the thin septal material (Fig. 4, sample 47407-2A), there is an even larger spatial gradient between the dark bands and the optically dense trabecular center. Over a distance of $\sim 50\text{ }\mu\text{m}$, there is a $>5\text{‰}$ drop in $\delta^{18}\text{O}$.

Figure 5a shows the same data from the previous two figures as a plot of $\delta^{18}\text{O}$ vs. $\delta^{13}\text{C}$. The dark bands on the thinnest portion of the septa are at isotopic equilibrium for $\delta^{18}\text{O}$. Although they also have the heaviest $\delta^{13}\text{C}$ values, the data are slightly depleted relative to aragonite equilibrium for this isotope. Microsampling data for two other deep-sea corals are also shown in Figures 5b,c. Because the spatial patterns of these isotopic data, relative to the banding, display the same trends as those shown in Figures 3 and 4, we do not reproduce them here. For the data in gray circles, trends of $\delta^{18}\text{O}$ vs. $\delta^{13}\text{C}$ for all three samples have the same slope as the other *D. cristagalli* samples we analyzed (Table 2). However, the black squares in Figure 5 show a deviation from this linear trend. All of these points are from the trabecular center on the thin portion of the S1 septa

(white band in Fig. 4). For sample 36544 (Fig. 5b), we collected two points from the same white band on a single transect. For sample JFA 41.12 (Fig. 5c) we collected many trabecular centers from several different septa on the same coral, and from several different transects on the same septum. Thus, in all of our microsampled data the trabecular band on the thinnest portion of the S1 septum shows a deviation from the otherwise ubiquitous linear trend in stable isotope values. This observation is the basis for our reinterpretation of the “kinetic” model for skeletal isotopic fractionation in corals.

4. DISCUSSION

An understanding of the chemistry in the calcifying region is essential to account for the mechanisms underlying the carbon and oxygen isotope fractionations. Because surface and deep corals are both scleractinians, we utilize the extensive literature about calcification in zooxanthellar corals to inform our discussion of the deep-sea samples (Goreau, 1959; Johnston, 1980; Furla et al., 2000). There are two key advantages to studying calcification in *D. cristagalli* in particular and deep-sea corals in general. First, the lack of algal symbionts eliminates photosynthesis as a source of isotopic variation. As mentioned above, McConnaughey (1989a) established that for a given $\delta^{18}\text{O}$ value in the skeleton azooxanthellar corals are depleted in $\delta^{13}\text{C}$ compared with corresponding photosynthetic species. He attributed this difference to the preferential uptake

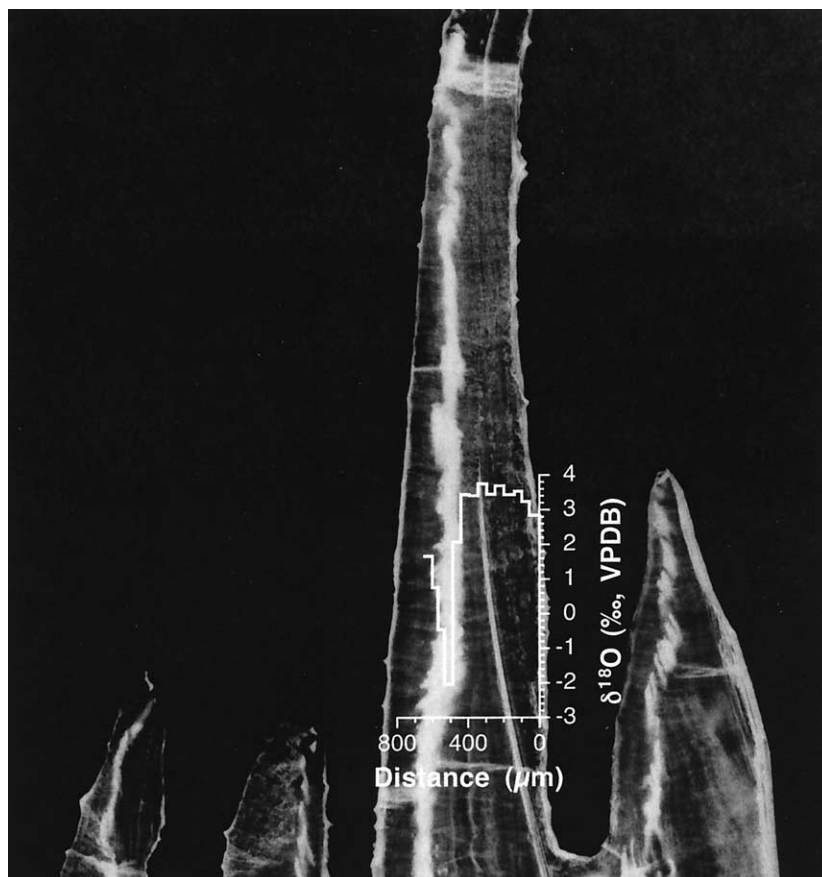


Fig. 4. Similar to Figure 3, but for the thin septal region of sample 47407-2A. The isotopically depleted band at 500 μm is from only the optically dense white band.

of ^{12}C over ^{13}C during carbon fixation by the symbionts living in the coral tissue. This aspect of McConnaughey's model has been used to correct raw $\delta^{13}\text{C}$ values for their "kinetic" contribution to better constrain the variations in photosynthesis and heterotrophy (Heikoop et al., 2000). Azooxanthellar species do not have this photosynthetic complication.

A second advantage is that corals from a deep marine environment grow in a constant temperature, constant salinity and constant isotopic composition of water that can be estimated relatively accurately. Without having to manipulate them in culture, the *D. cristagalli* samples are calcifying in a very controlled medium that allows us to calculate the expected isotopic equilibrium values for each sample. Here we present a possible explanation for why the data deviate from this inorganic equilibrium value.

The key observation is that $\delta^{13}\text{C}$ vs. $\delta^{18}\text{O}$ trends are linear until the lightest values where $\delta^{18}\text{O}$ continues to decrease but $\delta^{13}\text{C}$ does not change (Fig. 5). Figure 5c shows results from several microsampling transects from within the same coral. Though trabecular $\delta^{13}\text{C}$ data are not always the lightest values in the entire coral, for an individual transect the trabecular center (black squares) is always the most ^{13}C depleted and falls off the line. This feature cannot be explained by mixing of two end members with different isotopic compositions. This type of mixing can sometimes result in curves that approximate the data in Figure 5. However, it cannot account for the deviation

from a constant slope. In the case of solid carbonates, both the carbon and oxygen atoms are attached to the same molecule, thus demanding that the bulk concentrations of each element within an end member (the total dissolved carbon concentration, not the $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$) are equal. Mixing curves in this case degenerate to straight lines.

In an effort to understand the cause behind the deviation from a line at the lightest trabecular oxygen isotope values, we now explore an alternative model for the relationship between $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ in corals. There are three important features to explain; a constant $\delta^{18}\text{O}$ vs. $\delta^{13}\text{C}$ slope, a deviation to nearly constant $\delta^{13}\text{C}$, for an individual microsampling transect, at the lightest $\delta^{18}\text{O}$ values, and the numerical value of the slope itself. We assume that all portions of the coral skeleton are precipitated by the same process and use a single model to explain the data. The system could be more complicated than this approach. We use the following model to demonstrate that the constant slope, and then a deviation from this slope at the lightest values, can be simply explained by thermodynamics of the system and the coral's enzymatic machinery. Further complications to this basic model might include kinetic effects when there is no carbonic anhydrase present, or complications from organic templates in the trabecular centers. The strong correlation between the inferred calcification rate (light and dark bands) and isotopic composition, as well as the crystal

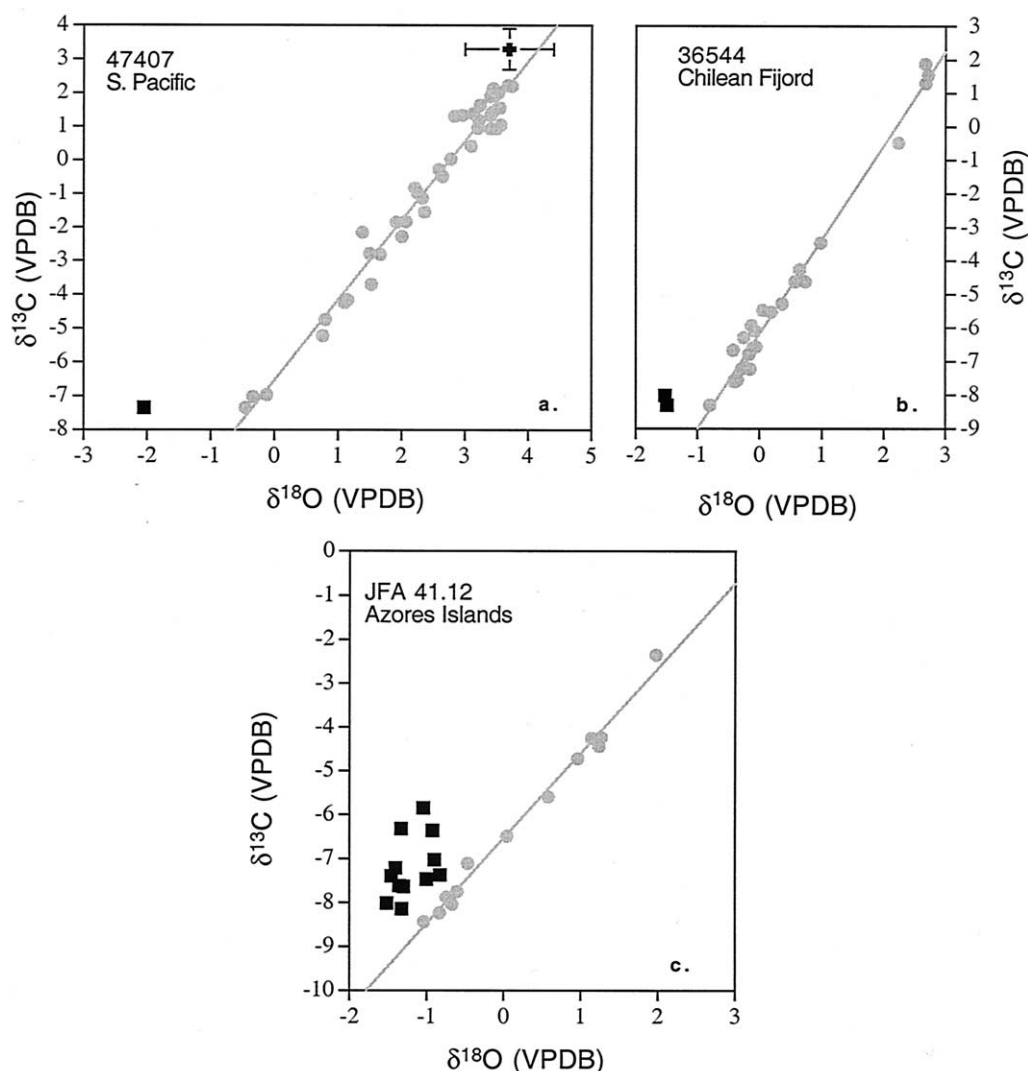


Fig. 5. Stable isotope results from microsampling three *D. cristagalli* samples. In all graphs, black squares are samples from the optically dense (white) bands of the trabecular centers. Gray circles are from all other parts of the skeleton. (a) Data from Figures 4 and 5 plotted vs. $\delta^{13}\text{C}$. The heaviest points from Figure 5 are at equilibrium (black cross) for $\delta^{18}\text{O}$ but are slightly depleted in $\delta^{13}\text{C}$. (b) Sample 36544 from a fjord in southern Chile, where there is no hydrographic information to estimate isotopic equilibrium. (c) Sample JFA 41.12 from the Azores Islands. These data represent many microsampling transects from separate septa and different locations on the same septum. All samples from the trabeculae show a deviation from the linear trend at the lightest isotopic values.

structure itself (Fig. 1), all imply that a single model is a reasonable beginning.

In the following sections, we will do the following: (4.1) examine the role of incorporated metabolic carbon in skeletons of deep-sea corals; (4.2) outline the relevant transport pathways and chemical reactions in the calcifying mother liquor (and also summarize McConnaughey's kinetic theory for fractionation); (4.3 and 4.4) propose a new explanation for vital effects that can explain many features of the biogenic data; and (4.5) develop a numerical model of our proposed new mechanism.

4.1. Metabolic Carbon

Because the organic matter consumed by organisms in the ocean is strongly depleted in ^{13}C relative to the inorganic

carbon pool, the presence of metabolically derived CO_2 in skeletal CaCO_3 will complicate any model of isotopic fractionation during calcification. Although oxygen seems to achieve isotopic equilibrium on the less dense, slowly calcifying portions of the thin S1 septa of *D. cristagalli* (Fig. 5), carbon isotopes are variably offset from calculated equilibrium. By extrapolating the linear trends in Figure 2 to $\delta^{18}\text{O}$ equilibrium, it is clear that in *D. cristagalli* the $\delta^{13}\text{C}$ offset is small, but in *Lophelia* sp., the carbon offset is over 3‰. Fortunately, radiocarbon can be a very powerful tracer of the amount of metabolically derived carbon that ends up in a coral's skeleton. As filter feeders, modern deep-sea corals are potentially consuming organic matter labeled with bomb radiocarbon. In contrast, they are calcifying in waters that are depleted in radiocarbon

relative to the atmosphere. This effect is especially strong in the intermediate waters of the tropical Pacific, where some of the oldest waters of the modern ocean are located, yet biologic production, the coral's food supply, has a bomb-contaminated ^{14}C signature.

We have measured the $\Delta^{14}\text{C}$ of 12 modern deep-sea corals from seven different genera (Adkins, 1998). Within measurement error, all of the data are consistent with ambient deep-water inorganic carbon as the only source of skeletal carbonate. However, we have analyzed one sample from Station M ($34^{\circ}50'\text{N}$, $123^{\circ}00'\text{W}$) in the tropical Pacific that falls on a 1:1 line with ambient inorganic $\Delta^{14}\text{C}$ but has 2σ error bars that are as high as 10‰ above the ambient value. This *Fungiacyathus marenzelleri* (NMNH 93177) was collected from a depth of 4100 m and provides a constraint on the maximum amount of metabolic CO_2 that could be in the coralline aragonite. Druffel et al. (1996) analyzed the radiocarbon content of the suspended and sinking fraction of the dissolved organic carbon at Station M. With these data on the $\Delta^{14}\text{C}$ of the metabolic carbon end member, we can write a mass balance equation for the $\Delta^{14}\text{C}$ of the deep-sea coral skeleton:

$$\Delta^{14}\text{C}_{\text{skeleton}} = x\Delta^{14}\text{C}_{\text{food}} + (1 - x)\Delta^{14}\text{C}_{\text{seawater}} \quad (1)$$

where x is the fraction of the skeleton that comes from metabolic carbon. Rearranging this equation to solve for the $\Delta^{14}\text{C}$ of the food gives

$$\Delta^{14}\text{C}_{\text{food}} = \frac{10}{x - 230} \quad (2)$$

Here, -230‰ is the ambient $\Delta^{14}\text{C}$ of DIC from nearby GEOSECS site 347 (Ostlund et al., 1987) and 10‰ is the maximum offset between coral and seawater $\Delta^{14}\text{C}$ allowed by the error bars on the data (Adkins, 1998). Figure 6 illustrates this hyperbola with the particulate organic carbon (POC) data from Druffel et al. (1996). Although 0% metabolic carbon in the skeleton is still a possible result, the maximum amount of nonambient DIC possible is $\sim 8\%$. The exact amount is dependent on the POC food source and the errors on the coral $\Delta^{14}\text{C}$ measurement of the skeleton. A similar calculation for ^{13}C , using a particulate $\delta^{13}\text{C}$ of -20‰ , implies a metabolic carbon contribution to skeletal $\delta^{13}\text{C}$ of about -1.0‰ . This result is consistent with the *D. cristagalli* data in Figures 2 and 5. In these samples, the $\delta^{13}\text{C}$ extrapolated to $\delta^{18}\text{O}$ equilibrium is slightly depleted. Where we have clearly measured the $\delta^{18}\text{O}$ at equilibrium (Fig. 5), the $\delta^{13}\text{C}$ offset is $\sim 0.6\text{‰}$. Our one *Lopheliopsis* sample seems to have a much larger contribution of metabolic carbon in its skeleton. However, for both species it is impossible to explain the linearly correlated offsets from equilibrium with metabolic carbon alone. These results are in stark contrast to the data for surface, symbiont-bearing coral species (Pearse, 1970; Erez, 1978; Furla et al., 2000). However, this discrepancy is not surprising because the bulk of the evidence indicates that the metabolic carbon in coralline aragonite results from the direct transfer of carbon from the symbionts to the coral. This pathway is not available in azooxanthellar corals.

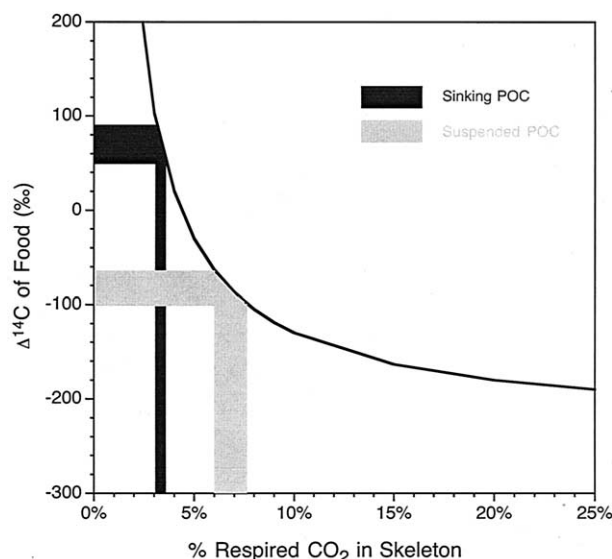


Fig. 6. Radiocarbon-based sensitivity calculation of the amount of skeletal carbon that can originate from metabolic CO_2 produced by the coral polyp. The black hyperbola represents all the possible combinations of respired CO_2 content and $\Delta^{14}\text{C}$ of the coral's food source that satisfy the $\Delta^{14}\text{C}$ data from the surrounding DIC and the measurement of the skeleton (see text). Radiocarbon contents of the sinking and suspended particulate fraction from this site are from Druffel et al. (1996). The particulate data constrain the maximum amount of respired CO_2 in the skeleton to be less than 8% of the total.

4.2. Extracellular Calcifying Fluid and McConnaughey's Kinetic Mechanism

The "mother liquor" from which coralline solids precipitate is located between the skeleton and the coral's calicoblastic membrane. All calcium carbonate formed by the coral must be deposited in association with this calicoblastic tissue and is therefore organically mediated. McConnaughey referred to this mother liquor region as the extracellular calcifying fluid (ECF). Figure 7 is a schematic of the area around the ECF that largely follows McConnaughey's representation, which itself was adapted from Johnston (1980). The cell membrane, a lipid bilayer, is impermeable to ionic transport. This means that Ca^{++} can be transported to the ECF by two pathways. Either it leaks in from the surrounding seawater, as in an open system, or it must be pumped by an enzymatic system, here represented by Ca-ATPase (Ip et al., 1991). By this mechanism, calcium is deposited and protons are removed from the ECF, thus making the enzyme a very effective alkalinity pump and maintaining a large pH gradient across the cell membrane (Furla et al., 2000). It is possible that a Mg/Ca exchanging enzyme system could also be used by scleractinia to pump Ca ions, but recent work with inorganic precipitation studies has shown that this process is less efficient at forming CaCO_3 solid than the direct alkalinity pump (Zeebe and Sanyal, 2002).

Transport of inorganic carbon to the ECF is more complicated than for calcium. Of the inorganic carbon species, only $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ is uncharged and can move freely across the cell membrane. For bicarbonate and carbonate ions, either another enzymatic system is required, or they leak into the ECF from

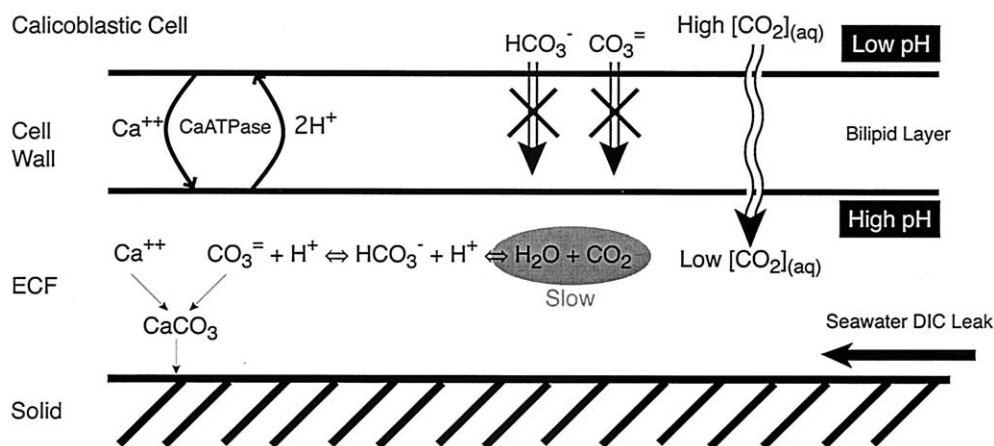


Fig. 7. Schematic of the coral calcifying region (McConnaughey, 1989a). The cell membrane is impervious to passive ionic transport. Calcium cations are enzymatically pumped into the skeletal mother liquor, or ECF, setting up a large pH gradient between the calcifying region and the cell/surrounding seawater. Carbon enters the ECF via diffusive transport of $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ across the cell membrane or via diffusion from the surrounding seawater. Hydration of $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ is the slow step in inorganic carbon speciation. Carbonic anhydrase, if present in the ECF, catalyzes this exchange. The ECF is $\sim 10 \mu\text{m}$ wide.

seawater. For $\text{CO}_{2(\text{aq})}$, either pathway, from across the calicoblastic membrane or from seawater leakage, will require the hydration of $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ to precipitate carbonate. McConnaughey located the cause of the linear trend in $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ at this inorganic speciation step (Fig. 7). The hydration of $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ is the slow step in inorganic carbon kinetics (Johnson, 1982). With a series of calculations, McConnaughey showed that a kinetic fractionation factor associated with the forward hydration reaction could be expressed in the skeleton. By this model, a kinetic fractionation could be preserved in the solid if precipitation rates are faster than the establishment of equilibrium in the $\text{CO}_{2(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}$ system. Therefore, points along the $\delta^{13}\text{C}$ vs. $\delta^{18}\text{O}$ line (Figs. 2 and 5) are the result of more (lighter values) or less (heavier values) of the kinetic fractionation being expressed in the biogenic solid. The extent of kinetic fractionation is correlated with the calcification rate and, in the deep-sea corals, with the banding pattern. However, as long as all parts of the skeleton are formed by the same process, the enriched $\delta^{13}\text{C}$ values that fall off the linear trend in Figure 5 negate this kinetic hypothesis. Because the oxygen and carbon atoms are in the same molecule, there is no way for a kinetic fractionation factor to generate a change in slope between $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$. In a kinetic model, carbon cannot stop fractionating while oxygen continues to discriminate against ^{18}O . In addition, carbonic anhydrase, an enzyme that catalyzes the conversion of bicarbonate to $\text{CO}_{2(\text{aq})}$, has been identified in coral tissue (Ip et al., 1991). Although this evidence does not prove that the enzyme is in the ECF, its presence ensures that the inorganic carbon system is at equilibrium. A new model of isotopic fractionation in biogenic carbonates is necessary as kinetic fractionation does not explain the deep-sea coral data. Microscopic observations suggest that CaCO_3 is formed in association with vacuoles pinched off from calicoblastic cells (Johnston, 1980). Although these spheres complicate the geometry shown in Figure 7, they do not change the basics of the biology and chemistry described below.

4.3. Alternative Model for Vital Effects: Carbon

Given that neither metabolic carbon nor kinetic effects can explain the anomalous data, we propose a new mechanism for vital effects in deep-sea corals and separate the discussion into carbon and oxygen effects. The two discussions are then combined into a single proposed mechanism. The $\delta^{13}\text{C}$ trend found in deep-sea corals is related to the impermeability of the ECF membrane to ionic transport. CO_2 is the only inorganic carbon species that can passively move across this barrier (Fig. 7). Because of the alkalinity pump of Ca-ATPase (and/or proton ATPase), there are large pCO_2 and pH gradients across this membrane that, at any particular time, are dependent on the enzyme's activity. This gradient drives passive diffusion of CO_2 into the ECF. When the pH of the ECF is high (high calcification rate, high Ca pumping), the inventory of carbon in the mother liquor pool is very small relative to the rate of skeletal formation. This relationship means that the outgoing carbon, the skeleton, must approach the isotopic value of the incoming carbon. This later value is a function of the relative rates of CO_2 entering the ECF from across the cell membrane and from seawater via open channels (a "leaky pool"). At thermodynamic equilibrium, the depletion of the $\delta^{13}\text{C}$ of CO_2 with respect to the $\delta^{13}\text{C}$ of aragonite is $\sim 13\%$ at 5°C (Romanek et al., 1992; Zhang et al., 1995). In a closed system ECF, fed only by membrane crossing CO_2 , the skeleton would quickly take on this very light isotopic value. However, the system is not closed. Depending on the geometry of the ECF itself, seawater can more or less easily diffuse into the calcifying region (Fig. 7). The resulting mixture of ^{13}C -depleted, membrane crossing CO_2 and "normally" speciated inorganic carbon ($\delta^{13}\text{C} \sim -1.0\%$) determines where in $\delta^{13}\text{C}$ space a coral sample lies on the linear trends in Figures 2 and 5. Fast calcification (white bands in Figs. 3 and 4) results from an active alkalinity pump, which leads to a large pCO_2 gradient and therefore a large component of "membrane" carbon relative to seawater carbon. Slow calcification (dark bands in Figs.

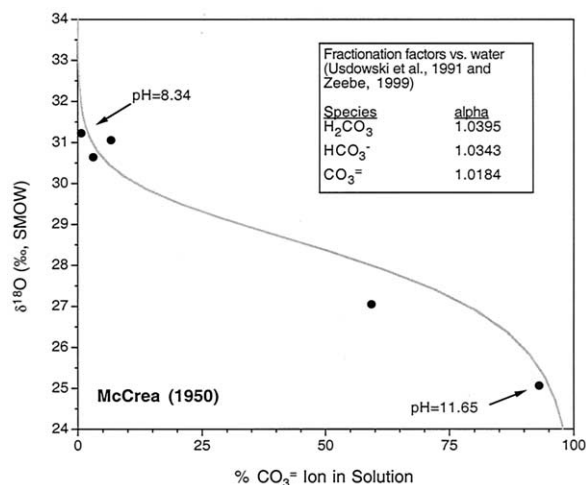


Fig. 8. Illustration of pH's effect on the $\delta^{18}\text{O}$ of DIC. McCrea's (1950) early work demonstrated a relationship between the % CO_3 in solution and the $\delta^{18}\text{O}$ of the solid carbonate precipitated from that solution. Later, more thorough experiments by Usdowski et al. (1991) and Usdowski and Hoefs (1993) demonstrated that there were separate oxygen fractionation factors (alphas) between each of the inorganic carbon species and H_2O . This relationship results in an overall depletion of $\delta^{18}\text{O}$ in DIC at higher pHs. If this carbon is either quantitatively removed or precipitated such that the $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{=}$ ratio is preserved in the solid, carbonates formed from more acidic solutions will have heavier $\delta^{18}\text{O}$ values. This trend is consistent with the pH-driven depletions in $\delta^{13}\text{C}$ observed in deep-sea corals (see text).

3 and 4) allows the ECF to more thoroughly mix with ambient seawater and promotes heavy $\delta^{13}\text{C}$ in the skeleton. When skeletal CaCO_3 is constructed at the maximum flux of CO_2 from across the cell membrane, the $\delta^{13}\text{C}$ cannot become any lighter. This maximum occurs when the pH of the ECF rises to the point where CO_2 concentrations are very low. At this point the $\delta^{13}\text{C}$ of the skeleton obtains its furthest offset from equilibrium.

4.4. Alternative Model for Vital Effects: Oxygen

Although this mechanism explains the $\delta^{13}\text{C}$ range, we still need to understand the $\delta^{18}\text{O}$ trend, and the reason for the nearly constant $\delta^{13}\text{C}$ at light $\delta^{18}\text{O}$ values (for an individual micro-sampling transect). In this new model, oxygen isotopic fractionations are also the result of an enzymatically induced pH gradient, but for a very different reason than for carbon. The oxygen portion of the model is based on three previous studies. McCrea's seminal work on the temperature and pH effects of $\delta^{18}\text{O}$ fractionation in carbonates showed a dependence of the solid $\delta^{18}\text{O}$ on the % CO_3 ion in solution (McCrea, 1950). He precipitated CaCO_3 solids from solutions of the same temperature and water $\delta^{18}\text{O}$, but different pHs, by adding CaCl_2 far in excess of the CaCO_3 K_{sp} . Over his full range of % CO_3 in solution (from pH = 8.34 to 11.65), McCrea found a 6‰ range in the $\delta^{18}\text{O}$ of the inorganic carbonates, where more basic solutions corresponded to lighter $\delta^{18}\text{O}$ (Fig. 8). Usdowski demonstrated that McCrea's data are consistent with the fact that oxygen atoms in each of the separate inorganic carbon species have separate offsets from water $\delta^{18}\text{O}$ (Usdowski et al., 1991; Usdowski and Hoefs, 1993). By use of more careful

experiments in buffered systems, these authors showed that carbonate ion has the smallest fractionation factor ($\alpha = 1.0184$), whereas carbonic acid has the largest offset from water ($\alpha = 1.0395$). In all cases the oxygen in inorganic carbon species is more enriched in ^{18}O than it is in seawater, and solutions with higher $[\text{CO}_3]$ are isotopically lighter than more acidic waters. In McCrea's experiments enough CaCl_2 was added to the carbonate solutions to precipitate all of the DIC in his beakers. In this case, the $\delta^{18}\text{O}$ of the solid formed is determined by the total number of ^{18}O and ^{16}O atoms attached to DIC species. Because this number is dependent on the proportions of carbonate ion, bicarbonate ion, and carbonic acid (the DIC speciation), the $\delta^{18}\text{O}$ of the solid must be dependent on the pH of the mother liquor.

For coralline aragonite, this pH dependence of $\delta^{18}\text{O}$ holds only if the calcium carbonate forms from a mixture of inorganic carbon species in proportion to their ratios in the ECF. Zeebe (1999) showed that this criterion is met for both the foraminifer *Orbulina universa* (Spero et al., 1997) and the synthetic carbonates of Kim and O'Neil (1997). Zeebe demonstrated that either all of the inorganic carbon in the ECF is quantitatively precipitated as CaCO_3 or the solid is made from both HCO_3^- and $\text{CO}_3^{=}$ in proportion to their ratio in the ECF (i.e., by vacuole formation). This is a fundamentally different type of isotopic fractionation than the carbon system. For carbon there are a finite number of ^{13}C atoms that are partitioned among the inorganic species. An organic membrane "selects" for the isotopically lightest of these species by being impervious to ionic transport. For oxygen, there is an "infinite" reservoir of ^{18}O atoms in the surrounding water. However, the individual DIC species have separate offsets from this water $\delta^{18}\text{O}$ value. The total number of ^{18}O atoms that end up in the inorganic carbon pool is dependent on the DIC speciation itself. More basic solutions will have fewer ^{18}O atoms, relative to ^{16}O , in the DIC than will lower pH solutions.

The fact that inorganic carbonates show the Usdowski et al. (1991) fractionation is puzzling. If the solid is being formed from carbonate ion, it should have a constant $\delta^{18}\text{O}$ that is $\sim 18.4\%$ offset from the water value, plus any effect due to the temperature of precipitation. However, Zeebe (1999) demonstrated that this is not the case for the three data points in the inorganic precipitation experiments of Kim and O'Neil (1997) where temperature (19°C) and water $\delta^{18}\text{O}$ were held constant but the initial pH was different. This result implies that the components of the DIC pool that participate in calcification must not reequilibrate with water immediately before (or during) calcification. The isotopic data imply that the inorganic solids are preserving the solution $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{=}$ ratio in the CaCO_3 . One possible explanation is that HCO_3^- can bind to the existing solid and then deprotonate. For the deep-sea corals it is easier to understand why they follow the Usdowski equation. Corals need only precipitate all of the DIC that is present at any time without water reequilibration. This is what McCrea did in his CaCO_3 experiment at constant temperature. Vacuole formation and membrane mediation both promote this condition in the coral's mother liquor.

With these two different types of isotopic fractionation for carbon and oxygen, which are both dependent on the pH gradient across the calcifying membrane, the model can explain all parts of the $\delta^{18}\text{O}$ vs. $\delta^{13}\text{C}$ curves in Figures 2 and 5. Figure

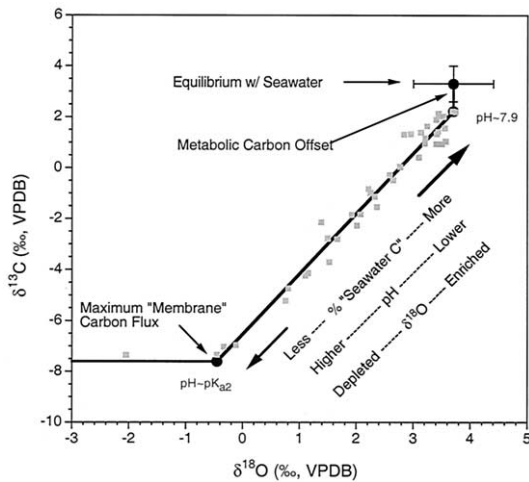


Fig. 9. Schematic representation of the various processes that contribute to the isotopic offsets from equilibrium in deep-sea corals. The skeleton is slightly depleted in $\delta^{13}\text{C}$ at $\delta^{18}\text{O}$ equilibrium because of a small amount of respired CO_2 in the skeleton. The linear trend between the isotopes results from a mixing of two sources of carbon to the ECF; $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ that diffuses across the cell membrane and seawater DIC that diffuses in from the surroundings. The same pH gradient that drives membrane diffusion of $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ also sets the $\delta^{18}\text{O}$ value of the precipitating aragonite. Once all of the carbon in the ECF comes from "membrane $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ ", the $\delta^{13}\text{C}$ cannot get lighter.

9 outlines the skeletal response for a thermodynamic vital effect. Starting at the predicted values for $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ equilibrium, there is a small offset in the $\delta^{13}\text{C}$ of the skeleton due to metabolic CO_2 , from coral respiration, that ends up in the ECF. The large linear trend in $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ is created by the balance between two sources of carbon and the different pHs. At the heavy end, the inorganic carbon species of the ECF are dominated by "normally fractionated" seawater and relatively enriched $\delta^{18}\text{O}$, a result of the lower pH. At high calcification rates, the DIC of the ECF is dominated by isotopically light carbon from CO_2 that passively diffuses across the calcification membrane because of the large pH and pCO_2 gradients induced by the Ca-ATPase alkalinity pump. Because the proportion of isotopically depleted oxygen from carbonate ion in solution increases relative to bicarbonate ion, this elevated pH also drives the $\delta^{18}\text{O}$ of the skeleton lighter. Once the CO_2 gradient gets large enough that the flux of carbon from the membrane crossing CO_2 is at a maximum, the skeletal $\delta^{13}\text{C}$ stabilizes. At this point the ratio in the ECF of carbon from surrounding seawater to carbon from across the ECF membrane is constant. However, the alkalinity pump can still drive the pH of the ECF up and continue to create a more carbonate ion enriched environment with its correspondingly lighter $\delta^{18}\text{O}$.

4.5. Numerical Model of Deep-Sea Coral Calcification

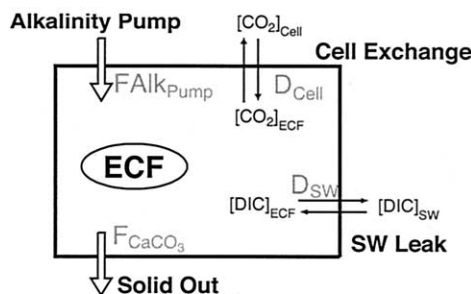
In the above discussion, the slope of $\delta^{13}\text{C}$ vs. $\delta^{18}\text{O}$ in coralline aragonite is a balance between calcification at near seawater pHs and calcification at more basic conditions. Equilibrium precipitation from seawater, with a small $\delta^{13}\text{C}$ decrease from metabolic carbon, is the isotopically heavy point. However, the $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values of the isotopically depleted

point require a model of the calcification process to better understand their origin. A successful model should explain the constancy of the $\delta^{13}\text{C}$ vs. $\delta^{18}\text{O}$ slope, the value of this slope and the break from this slope at the lightest values.

Following the schematic in Figure 7, we model the ECF as a box with three inputs and three outputs (Fig. 10). Carbon enters the calcifying region from either a seawater leak or from diffusion of CO_2 across the cell membrane. Each of these exchanges is a two-way process with diffusion coefficients of D_{sw} and D_{cell} , respectively. Both carbon and alkalinity are removed from the ECF by precipitation of aragonite (F_{CaCO_3}). The enzymatic pump of Ca-ATPase is represented by a flux of alkalinity to the ECF. This alkalinity can be Ca^{++} ion with proton pumping, negative proton pumping alone or some mixture of the two, depending on the value of f_{Ca} . Balances of these fluxes into and out of the ECF for the three conservative properties; DIC concentration, alkalinity (Alk) and calcium concentration ($[\text{Ca}]$), are represented by Eqns. 1 to 3 in Figure 10. Eqn. 4 is the carbonate alkalinity balance. We also constructed models with borate, $[\text{H}^+]$, and $[\text{OH}^-]$ in the alkalinity expression, but these terms are small relative to the concentrations of carbonate and bicarbonate in all cases. In all equations, H_2CO_3 , HCO_3^- , and CO_3^{--} species are represented by their respective mole fractions; x_0 , x_1 , and x_2 . The last Eqn. 5 describes the flux of aragonite precipitation as an area normalized precipitation that is proportional to the saturation state of the ECF (Inskeep and Bloom, 1985).

Values for the various constants used in the model are listed in Table 3. We solved the model by assuming steady state for a range of enzyme driven alkalinity fluxes ($F_{\text{Alk-Pump}}$). Given a known pH value, the first four equations of Figure 10 are a system with four unknowns; DIC, Alk, $[\text{Ca}^{++}]$, and F_{CaCO_3} . Each steady-state condition was solved by iterating on the pH of the ECF to balance the implied solution for F_{CaCO_3} in Eqns. 1 to 4 with the rate expression of Eqn. 5. Once the pH is known, it is straightforward to calculate the values of the inorganic carbon species. The behavior of the model for three different values of D_{sw} , spanning an order of magnitude in flux, is shown in Figure 11. The ECF starts at near seawater pH and gradually rises as the alkalinity pump is increased. This pH rise drives the $[\text{CO}_2]$ in the ECF down, thus increasing the net flux of carbon across the cell membrane ($D_{\text{cell}}[\text{CO}_2]_{\text{cell}} - D_{\text{cell}}[\text{CO}_2]_{\text{ECF}}$). Carbon fluxes from across the cell membrane will increase until the ECF pH is high enough to keep the $[\text{CO}_2]_{\text{ECF}}$ at such low values that small changes do not effect the net flux. At this point the ratio of carbon from seawater to carbon from the cell within the ECF will be constant. At low values of D_{sw} , the ECF does not have enough ambient seawater to buffer the alkalinity input beyond this point and the pH rises dramatically (Fig. 11). With larger leaks of seawater into the calcifying region, the increase in pH is not as dramatic for a given increase in the alkalinity pump.

Once we have a model of the major inorganic carbon species, it is possible to constrain the ^{13}C mass balance of the ECF. The key equations for this calculation are shown in Figure 10. Here, R_s represent the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio of the various pools and α_s represent the standard fractionation factors. ^{13}C input to the ECF is the combination of relatively heavy seawater DIC entering the region ($D_{\text{sw}}\text{DIC}_{\text{sw}}R_{\text{sw}}$) and relatively light CO_2 from the cell diffusing across the cell membrane



ECF pH Calculation

$$\begin{aligned}
 (1) \quad z \frac{\partial DIC_{ECF}}{\partial t} &= D_{SW} DIC_{SW} + D_{Cell} [CO_2]_{Cell} - D_{SW} DIC_{ECF} - D_{Cell} DIC_{ECF} x_0 - F_{CaCO_3} \\
 (2) \quad z \frac{\partial Alk_{ECF}}{\partial t} &= D_{SW} Alk_{SW} + F_{alk_{pump}} - D_{SW} Alk_{ECF} - 2F_{CaCO_3} \\
 (3) \quad z \frac{\partial [Ca]_{ECF}}{\partial t} &= D_{SW} [Ca]_{SW} + \frac{f_{Ca} F_{alk_{pump}}}{2} - D_{SW} [Ca]_{ECF} - F_{CaCO_3} \\
 (4) \quad Alk_{ECF} &= 2DIC_{ECF} x_2 + DIC_{ECF} x_1 \\
 (5) \quad F_{CaCO_3} &= \frac{k_{rate}}{Surf} ([Ca]_{ECF} DIC_{ECF} x_2 - K_{sp})
 \end{aligned}$$

Carbon Isotope Calculation

$$\begin{aligned}
 D_{SW} DIC_{SW} R_{SW} + D_{Cell} [CO_2]_{Cell} R_{CO_2, Cell} \alpha_{Diff} &= D_{SW} DIC_{ECF} R_{ECF} + D_{Cell} DIC_{ECF} x_0 R_{ECF} \alpha_{Diff} \alpha_{DIC-CO_2} - F_{CaCO_3} R_{ECF} \alpha_{CaCO_3} \\
 \alpha_{DIC-CO_2} &= \frac{\alpha_{CO_2}}{\alpha_{HCO_3^- - DIC}} \\
 \alpha_{HCO_3^- - DIC} &= x_0 \alpha_{CO_2} + x_1 + x_2 \alpha_{CO_3} \\
 \alpha_{CaCO_3} &= \frac{\alpha_{HCO_3^- - aragonite}}{\alpha_{HCO_3^- - DIC}}
 \end{aligned}$$

Fig. 10. ECF calcification model schematic and equations. Flux balances for DIC, alkalinity, and [Ca] in the ECF make up Eqns. 1, 2, and 3. Eqn. 4 is the carbonate alkalinity constraint for the ECF. Eqn. 5 is the area normalized rate expression for aragonite precipitation. The fraction of the alkalinity pump that is due to calcium ions (f_{Ca}) allows for both Ca-ATPase and proton ATPase pumps. Symbols used are explained in the text.

($D_{Cell} [CO_2]_{Cell} R_{CO_2, Cell} \alpha_{Diff}$). Back flux along both these pathways and precipitation of aragonite ($D_{CaCO_3} R_{ECF} \alpha_{CaCO_3}$) remove ^{13}C . Fractionation factors of the inorganic carbon species were calculated at 5.5°C when the data from Zhang et al. (1995) are used. The fractionation of HCO_3^- relative to DIC is used as a reference point for the other fractionation factors. This value is the weighted mean (using ionization fractions) of the fractionation factors relative to HCO_3^- (Fig. 10). By use of this value ($\alpha_{HCO_3^- - DIC}$), the fractionations of CO_2 and aragonite relative to DIC are calculated in the usual manner after using the data of Zhang et al. (1995) to calculate alpha values for CO_2 and CO_3^{2-} relative to HCO_3^- . We use the aragonite to HCO_3^- fractionation of Romanek et al. (1992). The pH dependent oxygen isotope values of the aragonite are calculated according to the equations of Usdowski and Hoefs (1993) as discussed by Zeebe (1999) and then converted to the VPDB scale. The fractionation factors are listed in Figure 8.

Results from these isotopic calculations are shown in Figure 12. For a factor of 10 range in D_{SW} , there remains a constant slope of $\delta^{13}C$ vs. $\delta^{18}O$. The seawater flux is chosen as the parameter to vary because we have a reasonable idea of the cell

permeability to CO_2 (Sultemeyer and Rinast, 1996). However, what really matters is the ratio of $D_{SW} : D_{Cell}$. For small D_{SW} values (black lines in Fig. 12), there are extreme depletions in $\delta^{13}C$. These offsets arise because there is relatively little seawater leaking into the ECF when the pH rises to the point such the $[CO_2]_{ECF}$ is small relative to $[CO_2]_{Cell}$. At this point, the flux of membrane CO_2 is a maximum and is relatively constant. Given a constant seawater leak, the relative ratio of ^{13}C -depleted carbon moving across the membrane to ^{13}C -enriched carbon from seawater is therefore fixed. For small D_{SW} water values, almost the full $\delta^{13}C$ value of CO_2 from the cell is expressed in the solid (and the ECF). For larger values of D_{SW} (dashed and gray lines in Fig. 12), enough seawater is present in the calcifying fluid to dampen the effect of very light cellular CO_2 on the bulk $\delta^{13}C$. However, the pH of the solution can continue to increase and drive down the overall $^{18}O/^{16}O$ ratio on the inorganic carbon species as discussed above. The reason the slope is so constant is shown in Figure 12b. The key control on the $\delta^{18}O$ of the aragonite is the relative abundance of CO_3 in solution relative to HCO_3 . The $\%CO_3$, or x_2 , is an excellent measure of this parameter at high pH (where $[H_2CO_3]$ is very

Table 3. Values of constants and isotope fractionation factors used in the ECF model.^a

Variable	Value
Seawater Values	
Alkalinity	2200 $\mu\text{mol/kg}$
Total carbon	2000 $\mu\text{mol/kg}$
Flux	Variable
$[\text{Ca}^{++}]$	10300 $\mu\text{mol/kg}$
Enzyme pump values	
Alk pump	Variable
Ca fraction	1
Cell values	
D_{cell}	0.0015 cm/s
$[\text{CO}_2]_{\text{cell}}$	13 $\mu\text{mol/kg}$
Carbon system constants	
K_{a1}	8.928×10^{-7}
K_{a2}	5.274×10^{-10}
K_w	8.980×10^{-15}
K_{sp}	6.756×10^{-7}
K_{rate}	118.3
Fractionation factors	
α_{Diff}	1.0007
α_{CO_2}	0.98871
α_{CO_3}	0.99693
$\alpha_{\text{HCO}_3\text{-arag}}$	1.0027

^a Seawater values are typical numbers. The diffusion CO_2 across a cell membrane (D_{cell}) is taken from Sultemeyer and Rinast (1996). Carbon system acidity constants are from UNESCO (1987). The precipitation rate constant is from Inskeep and Bloom (1985). Alphas are defined in Figure 10.

low) and is essentially determined by the value of $\text{p}K_{a2}$. The key control on the $\delta^{13}\text{C}$ value is the $[\text{CO}_2]$ in the ECF, as this is the most important driver of depleted cellular CO_2 into the ECF. Once this value is low enough so that the net flux of CO_2 into the calcifying region is roughly constant, the balance between seawater carbon and cellular carbon is fixed. CO_2 mol fractions are in turn essentially controlled by the value of $\text{p}K_{a1}$. Figure 12 demonstrates that the slope of these two key variables is roughly constant over a large range. The pH where $\delta^{13}\text{C}$ stops getting lower is very close to $\text{p}K_{a2}$ and the linear trends in Figure 12a arise from the fact that $\text{p}K_{a1}$ and $\text{p}K_{a2}$ are constant.

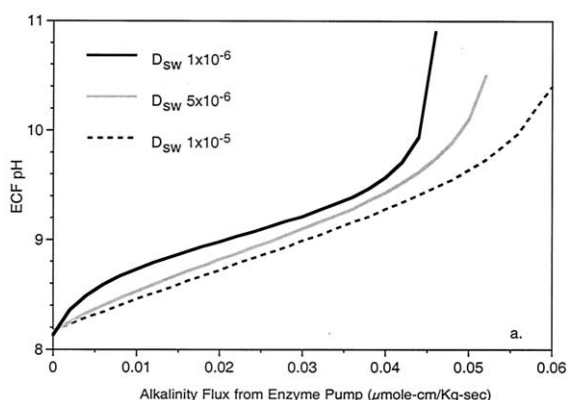


Fig. 11. pH of the ECF as the enzymatic alkalinity pump is increased for three different values of the seawater diffusion coefficient (D_{sw}). In each case, there is a large region of alkalinity flux with constant slope.

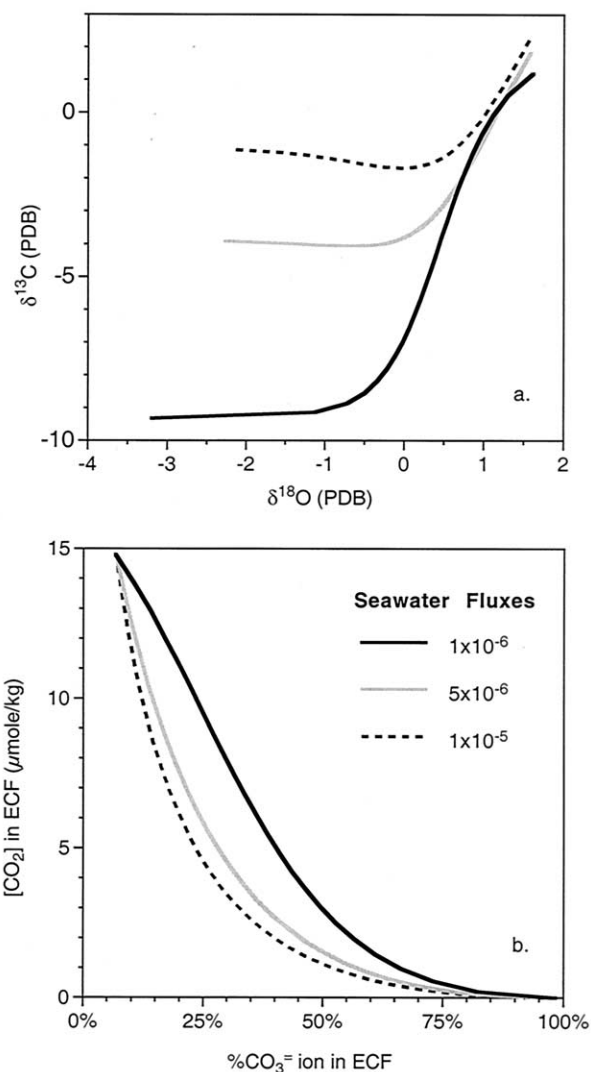


Fig. 12. (a) Isotopic values of the aragonite solid for the scenarios in Figure 11. All three model results show a constant slope of $\delta^{13}\text{C}$ vs. $\delta^{18}\text{O}$ and a break in that slope at the lightest values. (b) Isotopic forcing of oxygen vs. carbon in the ECF. The two important inorganic carbon species in the ECF for calculating the equilibrium $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ of aragonite are plotted against each other. For a factor of 10 range in F_{sw} , there is always a large linear region with a relatively sharp break to low $[\text{CO}_2]$ at $\text{p}K_{a2}$. See text for discussion.

It is important to point out that Figure 12 only satisfies two of the three criteria outlined above for a successful model. Although we do find a constant slope with a break at the lightest values, we do not calculate the same isotopic slope as observed in the deep-sea corals. This difference is most likely due to the unknown relation between temperature and pH as they influence the $\delta^{18}\text{O}$ of CaCO_3 . Inorganic experiments for both calcite and aragonite that keep track of these two key parameters have only been reliably performed at 19°C (Kim and O'Neil, 1997). Natural variability in the slopes of $\delta^{13}\text{C}$ vs. $\delta^{18}\text{O}$ can be due to ECFs of differing shape and size. In this case there will be slight variations in the $D_{\text{sw}}:D_{\text{cell}}$ ratio, as shown in Figure 12. In addition, some organisms show much smaller ranges of isotopic offset from equilibrium than found in

these deep-sea corals. Although the slope of $\delta^{18}\text{O}$ vs. $\delta^{13}\text{C}$ is similar, the calcium carbonate does not move very far down the line. This feature could be due to calcifying environments that are much more influenced by seawater than the deep-sea corals. Foraminifera, for example, make their skeleton in an environment where seawater can easily diffuse into the ECF, but corals have a much more restricted pathway for seawater movement into the calcifying region.

It is often claimed in the literature that calcification rate is the master variable in vital effect offsets. With our mechanism, this is only partially true. pH is the master variable. Higher calcification rates, and a larger vital effect, are correlated with the increase in the coral's alkalinity pump. However, the key to the isotopic fractionation is not the rate of carbonate production but the pH gradient across the calcifying membrane. Once the biology sets the alkalinity input and the geometry of the ECF, the isotopes respond in a thermodynamically predictable way in all carbonates. The fundamental observation for this mechanism is the break in slope seen in Figure 5. Deep-sea corals are unique in their ability to record this process unambiguously because they do not have photosynthetic symbionts, and because they have an ECF that is restricted from large amounts of seawater diffusion. If our model is correct, in any calcification system where there is a pH gradient and an impermeable cell membrane, this isotopic vital effect will be expressed.

5. CONCLUSIONS

Deep-sea corals are unique in their ability to record information about the effects of calcification on $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ values. Because of their homogeneous growth environment, lack of photosynthetic symbionts, and large variations in calcification rate, these animals are an unparalleled laboratory for the study of vital effects. At the extreme limit of calcification in the trabecular centers, the ubiquitous linear trend between $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ is broken. Because the skeletal morphology implies that this aragonite is formed from the same process as the rest of the coral, a kinetic fractionation mechanism for the isotopic offsets is invalid. Thermodynamic arguments, based on mixing between two separate carbon reservoirs, can explain the data. Enzymatic activity establishes a pH gradient between the impermeable cell wall and the calcifying fluid. This gradient drives a passive CO_2 flux into the ECF and controls the mixing of this carbon with isotopically heavier seawater DIC. Oxygen isotopes also respond to the pH of the ECF. Taken together, this mechanism predicts that any biogenic carbonate formed from a fluid with a pH gradient and an impermeable membrane will show the same effects to a larger or smaller degree.

Acknowledgments—This research was supported by NSF grant number OCE-0096373 and an NCAR Global Climate Change Postdoctoral Fellowship to J.F.A. We thank David Lea, Howie Spero, Richard Zeebe, and an anonymous reviewer for constructive comments that improved the article. In addition to the above people, conversations with Jonathan Erez, Francios Morel, Michael Bender, and Jele Bjima have helped to shape our thinking about vital effects.

Associate editor: D. Lea

REFERENCES

Adkins J. F. (1998) *Deep-Sea Corals: A New Ocean Archive*. MIT/WHOI.

- Böhm F., Joachimski M. M., Dullo W. C., Eisenhauer A., Lehnert H., Reiterer J., and Worheide G. (2000) Oxygen isotope fractionation in marine aragonite of coralline sponges. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 1695–1703.
- Broecker W. S. (1986) Oxygen isotope constraints on surface ocean temperature. *Quat. Res.* **26**, 121–134.
- Cole J. E., Fairbanks R. G., and Shen G. T. (1993) Recent variability in the Southern Oscillation: Isotopic records from a Tarawa Atoll coral. *Science* **260**, 1790–1793.
- Craig H. (1957) Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide. *Geochim. Cosmochim. Acta* **12**, 133–149.
- Dansgaard W. and Tauber H. (1969) Glacier oxygen-18 content and Pleistocene ocean temperatures 1. *Science* **166**, 499–502.
- Druffel E. R. M., Bauer J. E., Williams P. M., Griffin S., and Wolgast D. (1996) Seasonal variability of particulate organic radiocarbon in the northeast Pacific Ocean. *J. Geophys. Res.* **101**, 20543–20552.
- Duplessy J. C., Lalou C., and Vinot A. C. (1970) Differential isotopic fractionation in benthic foraminifera and paleotemperatures re-assessed. *Science* **168**, 250–251.
- Duplessy J.-C., Shackleton N. J., Matthews R. K., Prell W., Ruddiman W. F., Caralp M., and Hendy C. H. (1984) ^{13}C record of benthic foraminifera in the last interglacial ocean: Implications for the carbon cycle and the global deep water circulation. *Quat. Res.* **21**, 225–243.
- Emiliani C. (1966) Paleotemperature analysis of Caribbean cores P 6304-8 and P 6304-9 and a generalised temperature curve for the last 425,000 years. *J. Geol.* **74**, 109–126.
- Epstein S., Buchsbaum R., Lowenstam H. A., and Urey H. C. (1953) Revised carbonate–water isotopic temperature scale. *Geol. Soc. Am. Bull.* **64**, 1315–1326.
- Erez J. (1978) Vital effect on stable-isotope composition seen in foraminifera and coral skeletons. *Nature* **273**, 199–202.
- Fairbanks R. G. and Dodge R. E. (1979) Annual periodicity of the $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios in the coral *Montastrea annularis*. *Geochim. Cosmochim. Acta* **43**, 1009–1020.
- Furla P., Galgani I., Durand I., and Allemand D. (2000) Sources and mechanisms of inorganic carbon transport for coral calcification and photosynthesis. *J. Exp. Biol.* **203**, 3445–3457.
- Gonfiantini R., Stichler W., and Rozanski K. (1993) Standards and intercomparison materials distributed by the International Atomic Energy Agency for stable isotope measurements. Reference and intercomparison materials for stable isotopes of light elements. Proceedings of a consultants meeting held in Vienna, 1–3 December 1993, pp. 13–30.
- Goreau T. F. (1959) The physiology of skeleton formation in corals. I. A method for measuring the rate of calcium deposition by corals under different conditions. *Biol. Bull.* **116**, 59–75.
- Grossman E. L. and Ku T.-L. (1986) Oxygen and carbon isotope fractionation in biogenic aragonite: Temperature effects. *Chem. Geol.* **59**, 59–74.
- Hays J. D., Imbrie J., and Shackleton N. J. (1976) Variations in the Earth's orbit: Pacemaker of the ice ages. *Science* **194**, 1121–1132.
- Heikoop J. M., Dunn J. J., Risk M. J., Schwarcz H. P., McConnaughey T. A., and Sandman I. M. (2000) Separation of kinetic and metabolic isotope effects in carbon-13 records preserved in reef coral skeletons. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 975–987.
- Inskeep W. P. and Bloom P. R. (1985) An evaluation of rate equations for calcite precipitation kinetics at pCO_2 less than 0.01 atm and pH greater than 8. *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, 2165–2180.
- Ip Y. K., Lim A. L. L., and Lim R. W. L. (1991) Some properties of calcium-activated adenosine triphosphatase from the hermatypic coral *Galaxea fascicularis*. *Mar. Biol.* **111**, 191–197.
- Johnson K. S. (1982) Carbon dioxide hydration and dehydration kinetics in seawater. *Limnol. Oceanogr.* **27**, 849–855.
- Johnston I. S. (1980) The ultrastructure of skeletogenesis in hermatypic corals. *Int. Rev. Cytol.* **67**, 171–214.
- Kim S.-T. and O'Neil J. R. (1997) Temperature dependence of $\delta^{18}\text{O}$. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 3461–3475.
- Knutson S. W., Buddemeier R. W., and Smith S. (1972) Coral chronometers: Seasonal growth bands in reef corals. *Science* **177**, 270–272.

- Lazier A. V., Smith J. E., Risk M. J., and Schwarcz H. P. (1999) The skeletal structure of *Desmophyllum cristagalli*: The use of deep-water corals in sclerochronology. *Lethaia* **32**, 119–130.
- McConnaughey T. (1989a) ^{13}C and ^{18}O isotopic disequilibrium in biological carbonates: I. Patterns. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 151–162.
- McConnaughey T. (1989b) ^{13}C and ^{18}O isotopic disequilibrium in biological carbonates: II. In vitro simulation of kinetic isotope effects. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 163–171.
- McCrea J. M. (1950) On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *J. Chem. Phys.* **18**, 849–857.
- McCulloch M., Mortimer G., Esat T., Xianhua L., Pillans B., and Chappell J. (1996) High resolution windows into early Holocene climate: Sr/Ca coral records from the Huon Peninsula. *Earth Planet. Sci. Lett.* **138**, 169–178.
- Mook W. G., Bommerson J. C., and Staverman W. H. (1974) Carbon isotope fractionations between dissolved bicarbonate and gaseous carbon dioxide. *Earth Planet. Sci. Lett.* **22**, 169–176.
- Ostermann D. R. and Curry W. B. (2000) Calibration of stable isotopic data: An enriched $\delta^{18}\text{O}$ standard used for source gas mixing detection and correction. *Paleoceanography* **15**, 353–360.
- Ostlund H. G., Craig H., Broecker W. S., and Spencer D. W. (1987) *GEOSECS Atlantic, Pacific, and Indian Ocean Expeditions*, Vol. 7, *Shorebased Data and Graphics*. National Science Foundation.
- Pearse V. B. (1970) Incorporation of metabolic CO_2 into coral skeleton. *Nature* **228**, 383.
- Romanek C., Grossman E. L., and Morse J. W. (1992) Carbon isotopic fractionation in synthetic aragonite and calcite: Effects of temperature and precipitation rate. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 419–430.
- Shackleton N. J. (1967) Oxygen isotope analyses and Pleistocene temperatures re-assessed. *Nature* **215**, 15–17.
- Smith J. E., Schwarcz H. P., Risk M. J., McConnaughey T. A., and Keller N. (2000) Paleotemperatures from deep-sea corals: Overcoming “vital effects.” *Palios* **15**, 25–32.
- Sorauf J. E. and Jell J. S. (1977) Structure and incremental growth in the ahermatyic coral *Desmophyllum cristagalli* from the North Atlantic. *Paleontology* **20**, 1–19.
- Spero H. J., Bijma J., Lea D. W., and Bemis B. E. (1997) Effect of seawater carbonate concentration on foraminiferal carbon and oxygen isotopes. *Nature* 497–500.
- Sultemeyer D. and Rinast K.-A. (1996) The CO_2 permeability of the plasma membrane of *Chlamydomonas reinhardtii*: Mass-spectrometric ^{18}O -exchange measurements form $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ in suspensions of carbonic anhydrase-loaded plasma-membrane vesicles. *Planta* **200**, 358–368.
- UNESCO (1987) Thermodynamics of the carbon dioxide system in seawater. *UNESCO Tech. Papers Mar. Sci.* **51**, 1–55.
- Urey H. C. (1947) The thermodynamic properties of isotopic substances. *J. Chem Soc.* 562–581.
- Udowski E., Michaelis J., Bottcher M. E., and Hoefs J. (1991) Factors for the oxygen isotope equilibrium fractionation between aqueous and gaseous CO_2 , carbonic acid, bicarbonate, carbonate, and water (19°C). *Z. Physik.* **170**, 237–249.
- Udowski E. and Hoefs J. (1993) Oxygen isotope exchange between carbonic acid, bicarbonate, and water: A re-examination of the data of McCrea (1950) and an expression for the overall partitioning of oxygen isotopes between the carbonate species and water. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 3815–3818.
- Weber J. N. and Woodhead P. M. J. (1972) Temperature dependence of oxygen-18 concentration in reef coral carbonates. *J. Geophys. Res.* **77**, 463–473.
- Weidman C. R., Jones G. A., and Lohmann K. C. (1994) The long-lived mollusc *Arctica islandica*: A new paleoceanographic tool for the reconstruction of bottom temperatures for the continental shelves of the northern North Atlantic Ocean. *J. Geophys. Res.* **99**, 18305–18311.
- Zeebe R. (1999) An explanation of the effect of seawater carbonate concentration on foraminiferal oxygen isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 2001–2007.
- Zeebe R. E. and Sanyal A. (2002) Comparison of two potential strategies of planktonic foraminifera for house building: Mg^{2+} or H^+ removal? *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, 1159–1170.
- Zhang J., Quay P. D., and Wilbur D. O. (1995) Carbon isotope fractionation during gas–water exchange and dissolution of CO_2 . *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 107–114.

C and O isotopes in a deep-sea coral (*Lophelia pertusa*) related to skeletal microstructure

Dominique Blamart¹, Claire Rollion-Bard², Jean-Pierre Cuif³,
Anne Juillet-Leclerc¹, Audrey Lutringer¹, Tjeerd C. E. van Weering⁴,
Jean-Pierre Henriët⁵

¹ Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE) Unité mixte de Recherche CEA-CNRS, Bât. 12, Avenue de la Terrasse, F-91198 Gif-sur-Yvette Cedex, France

(dominique.blamart@lsce.cnrs-gif.fr)

² CRPG-CNRS, BP 20, 15, rue Notre-Dame des Pauvres, F-54500 Vandœuvre-lès-Nancy, France

³ Université de Paris XI, Faculté des Sciences, Bat 504 Géologie, F-91405 Orsay Cédex, France

⁴ Koninklijk Nederlands Instituut voor Onderzoek der Zee (NIOZ), P.O. Box 59, NL-1790 AB Den Burg, Texel, The Netherlands

⁵ Renard Centre of Marine Geology, Gent University, Krijgslaan 281, S8, B-9000 Gent, Belgium

Abstract. *Lophelia pertusa* is a deep-sea scleractinian coral (azooxanthellate) found on the continental margins of the major world oceans. Built of aragonite it can be precisely dated and measured for stable isotope composition (C-O) to reconstruct past oceanic conditions. However, the relation between stable isotope and skeleton microstructures, i.e. centres of calcification and surrounding fibres, is crucial for understanding the isotopic patterns. Values for $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ in *Lophelia pertusa* were determined at a micrometer scale using an ion microprobe (SIMS - Secondary Ion Mass Spectrometry). In this coral species, centres of calcification are large (50 μm) and arranged in lines. The centres of calcification have a restricted range of variation in $\delta^{18}\text{O}$ ($-2.8 \pm 0.3 \text{ ‰}$ (V-PDB)), and a larger range in $\delta^{13}\text{C}$ (14.3 to 10.9 ‰ (V-PDB)). Surrounding skeletal fibres exhibit large isotopic variation both for C and O (up to 12 ‰) and $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ are positively correlated. The C and O isotopic composition of the centres of calcification deviate from this linear trend at the lightest $\delta^{18}\text{O}$ values of the surrounding fibres. The fine-scaled variation of $\delta^{18}\text{O}$ is probably the result of two processes: (1) isotopic equilibrium calcification with at least 1 pH unit variation in the calcification fluid and (2) kinetic fractionation. The apparent $\delta^{13}\text{C}$ disequilibrium in *Lophelia pertusa* may be the result of mixing between depleted $\delta^{13}\text{C}$ metabolic CO_2 (respiration) and DIC coming directly from seawater. This study underlines the close relationship between microstructure and

Freiwald A, Roberts JM (eds), 2005, *Cold-water Corals and Ecosystems*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, pp 1005-1020

stable isotopes in corals. This relationship must also be taken into consideration for major elements like Mg and trace elements (U-Sr-Ba) increasing the reliability of the geochemical tools used in paleoceanography.

Keywords. Deep-sea corals, SIMS stable isotopes, isotopic disequilibrium, *Lophelia pertusa*

Introduction

Deep-sea scleractinian corals (DSC) have been known for two centuries (see Wilson 1979 for a review). Recently, DSC and their associated ecosystems became a worldwide subject of research of general interest and a cause of concern (Freiwald 2002; Malakoff 2003; Grehan et al., in press). DSC have numerous interesting properties that can provide useful tools in academic research and specially in the fields of biology, ecology and paleoceanography.

Recent submersible explorations have revealed a wide distribution of these ecosystems all around the oceans. Solitary DSC and/or DSC reefs are found from the sublittoral to more than 5000 m water depth. In NE Atlantic DSC are often found in association with carbonate mounds on the continental slope, at a water depth of 500 to 1200 m. DSC are able to live in cold water (about 1°C) (Wilson 1979; Bett 2001) as well as in warm water (about 28°C) (Emiliani et al. 1978 and see Freiwald 2002 for an extensive review).

DSC have an aragonitic skeleton which can be precisely dated by means of $^{230}\text{Th}/\text{U}$ and ^{14}C dating (Smith et al. 1997; Adkins et al. 1998; Cheng et al. 2000; Frank et al. 2004; Frank et al. 2005), and analysed for their C-O stable isotope compositions for paleoceanographic purposes as can many other biogenic carbonates (e.g., Wefer and Berger 1991).

The first isotopic studies on *Lophelia pertusa* were performed by Norwegian teams with the idea of using this species to reconstruct environmental parameters such as sea-water temperature (Mortensen and Rapp 1998) and water mass proxy (Mikkelsen et al. 1982). Other isotopic studies have been conducted (Newton et al. 1987; Freiwald et al. 1997; Spiro et al. 2000; Lutringer 2002) and all the data obtained display three main isotopic patterns that complicate the use of DSC in paleoceanography. First, C and O isotopes display large variations (~10 ‰ for carbon and 4-6 ‰ for oxygen) (Fig. 1). Second, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values are depleted relative to values of isotopic equilibrium for aragonite with ambient seawater. These characteristics, and particularly the departures from the isotopic equilibria, have been referred as “vital effect” (Urey et al. 1951). Third, there is a clear linear relationship between the C and O isotopes. Generally, the slope of the regression line is between 0.3 and 0.6. Using the relationship between C and O, a method to calculate past seawater temperature has been proposed by Smith et al. (2000).

However, the mechanisms involved in the calcification processes are still under debate and two sets of explanations have been advocated for the vital effect. The first, developed by McConnaughey (1989, 2003), attributes the isotopic disequilibrium to the combined effect of kinetic fractionation and metabolism. Kinetic fractionation is

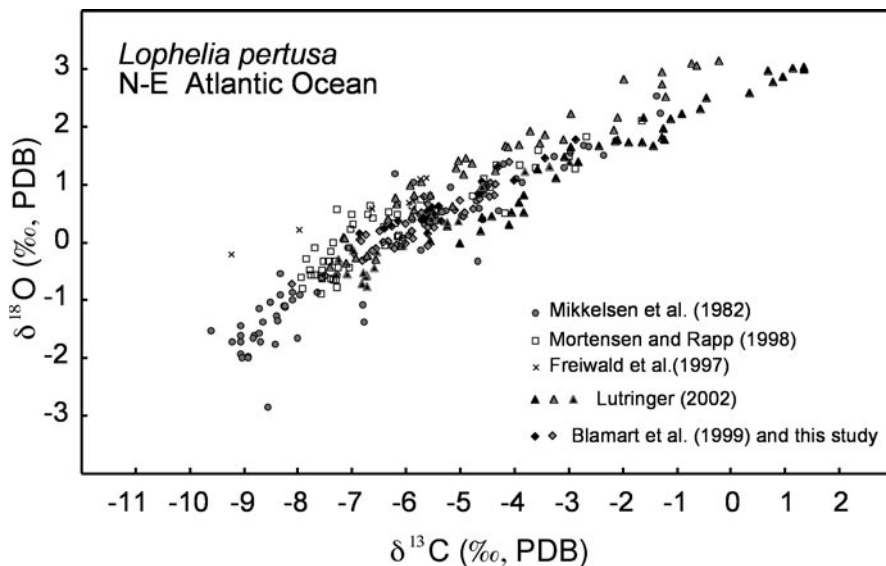


Fig. 1 Relationship between $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ in *Lophelia pertusa* using classical sampling (dental drill). The samples are from different areas of the NE Atlantic with: triangle and diamond Porcupine-Rockall area, circle-square and cross: Norwegian offshore

associated with CO_2 hydration and hydroxylation and results in depletion of about 10–15 ‰ for $\delta^{13}\text{C}$ and about 4 ‰ for $\delta^{18}\text{O}$ in carbonate with respect to the isotopic equilibrium. The metabolic effects in DSC include respiration, which lowers the $\delta^{13}\text{C}$ of the DIC pool.

The second explanation is derived from McCrea's isotopic equilibrium experiment (McCrea 1950) showing a relation between the carbonate depletion in $\delta^{18}\text{O}$ and the $[\text{CO}_3^{2-}]$ or pH variations (Spero et al. 1997; Zeebe 1999). Usdowski and Hoefs (1993) showed that the $\delta^{18}\text{O}$ of carbonates is a function of the solution pH through the different $\delta^{18}\text{O}$ of the dissolved carbonate species (H_2CO_3 , HCO_3^- and CO_3^{2-}). The carbon isotopic disequilibrium relative to DIC seawater is caused by the incorporation of ^{13}C -depleted metabolic CO_2 from the respiration. Recently, Adkins et al. (2003) proposed a fractionation model for DSC including a pH variation in the calcifying fluid between 7.9 and more than 10.3.

Regarding the chemical (stable isotopes, not the trace elements) aspect related to the calcification processes, few studies have looked into the distribution of stable isotopes with respect of the microstructure of the skeleton. It has long been recognized that, although entirely aragonitic, coral skeletons are not made only by fibres.

Ogilvie (1896) coined the term of *centres of calcification* (CC) as specific components of septal microstructures. This concept was refined by Wells (1956), and specific structural patterns of CC were introduced by Wainwright (1963). The observations of Wainwright (1963), confirmed later by others studies (e.g., Le Tissier 1988; Hidaka 1991), made it clear that there is a crystallographic difference

between these microstructural units and the surrounding fibres. More recently, it was shown that CC also exhibit chemical and biochemical differences (Cuif and Dauphin 1998; Cohen et al. 2001; Cuif et al. 2003).

Considering this consistent set of data, the question arises whether the biological processes, that lead to specific chemical and crystallographic patterns that are visible in centres of calcification, are portrayed by the measured stable isotopes. Moreover, Land et al. (1975) observed a strong variability in isotopic fractionation depending on coral architecture. Rollion-Bard (2001) and Rollion-Bard et al. (2003b) also found a high diversity in isotopic measurement, exceeding by far the level that can be expected from the zooanthellate coral *Porites* sp. Therefore a hypothesis can be made that these unexpected isotopic measurements could be related to particular properties of centres of calcification, irregularity in measurements being caused by the irregular fine-scale partition (taxonomy dependant) of the centres within the skeleton.

To test the hypothesis of a strong relationship between stable isotopes and microstructure in DSC, we have made a series of isotopic measurements on coral skeleton where the microstructure was previously studied, taking advantage of the technical performance of ion microprobe (SIMS). The *in situ* stable isotopic ion microprobe measurements have been carried out on a specimen of *Lophelia pertusa*, collected where ambient parameters ($\delta^{18}\text{O}$ of seawater and temperature) are known, allowing calculation of the isotopic equilibrium values.

Materials and methods

Samples description and preparation

The skeleton sample came from the Rockall Bank (55°32' N, 15°40' W, 725 m water depth), west of Ireland (van Weering and shipboard scientific party 1999). A branch of the specimen was cut perpendicularly to the growth axis at the upper part of the calyx. The surface was polished, and microstructure was revealed by UV fluorescence and SEM observations before SIMS analyses were run. *Lophelia pertusa* has a well-expressed microstructure. The line of centres of calcification (LCC) is produced at the upper part of each septum (Fig. 2), resulting in a quasi-linear, or sometimes weakly undulating early mineralization zone (EMZ) in the median region of the section of the septum. More details are provided by Rollion-Bard et al. (2003a).

Samples for stable isotopic (C-O) composition were obtained using a conventional sampling method (dental drill, 0.8 mm O.D.). The isotopic analyses were performed on a VG Optima mass spectrometer equipped with an automatic carbonate device. The uncertainties in the isotopic measurements were 0.08 and 0.05 ‰ respectively for oxygen and carbon. The data are given relative to the V-PDB (Table 1).

SIMS Instrumental setting

Ion microprobe permit *in situ* isotopic measurements with high spatial resolution (see Ireland 1995 for a review). Analyses were performed using a Caméca

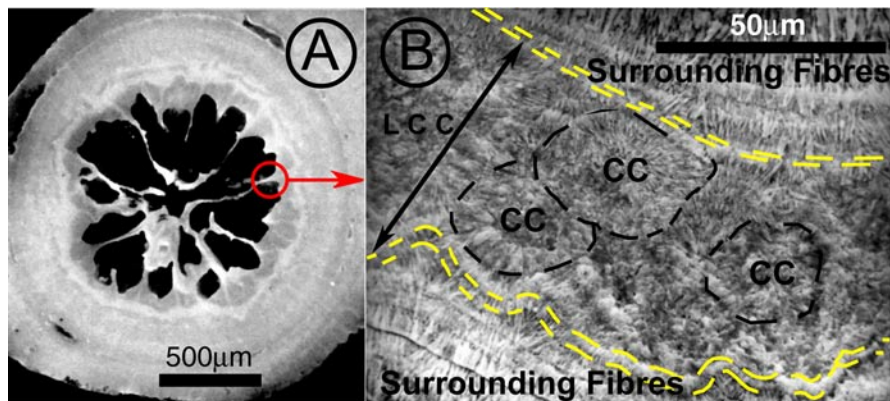


Fig. 2 **A** SEM (Scanning Electron Microscope) photograph of the general structure of *Lophelia pertusa* in cross section. **B** Detail from area shown in **A** photographed in natural light where the centres of calcification (CC) produce the LCC. The two dashed lines represent the limit between LCC and the surrounding fibres

IMS 1270 ion microprobe at Nancy, France. The sample was sputtered with a 10 kV Cs⁺ primary beam of 5 nA for oxygen and 30 nA for carbon, focused to 30–50 × 15 µm spots. Detailed descriptions of the instrumental setting are given by Slodzian et al. (1987), De Chambost (1997), Rollion-Bard (2001) and Rollion-Bard et al. (2003a). The measurements were performed with ion intensities of about 5 × 10⁶ counts/s on the ¹⁸O⁻ peak and 3 × 10⁵ counts/s on the ¹³C⁻ peak. The typical acquisition times were 2 s for oxygen analysis and 3 s for carbon analysis during 15 cycles. The instrumental mass fractionation (IMF) was monitored and determined using various carbonate standards analysed conventionally for O and C isotopes: two calcite standards ($\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} = -19.00 \pm 0.04 \text{ ‰}$ and $\delta^{13}\text{C} = -5.39 \pm 0.01 \text{ ‰}$; $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} = -7.05 \pm 0.02 \text{ ‰}$ and $\delta^{13}\text{C} = -6.37 \pm 0.04 \text{ ‰}$), and one aragonite ($\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} = -7.18 \pm 0.11 \text{ ‰}$, $\delta^{13}\text{C} = 8.17 \pm 0.04 \text{ ‰}$). The homogeneity of the standards for oxygen and carbon isotopes was tested by multiple ion probe measurements along different profiles. The total analytical uncertainty of C and O isotopic measurements resulted from uncertainties introduced by the internal precision of a single measurement and the external reproducibility, i.e. the reproducibility of the measurements performed on the same homogeneous material.

The internal precision of a single measurement was $\pm 0.1\text{--}0.2 \text{ ‰}$ for ¹³C/¹²C and ¹⁸O/¹⁶O ratios. Reproducibility based on the repeated standard measurements was $\pm 0.4 \text{ ‰}$ for oxygen and $\pm 0.65 \text{ ‰}$ for carbon. These reproducibilities are better than previous ion microprobe results on carbonate standards (about 0.5 ‰ in internal precision and 0.8 ‰ in external reproducibility) (Mahon et al. 1998).

Validation of ion microprobe measurements

Coral skeletons comprise less than 3 % weight of non-mineral components (organic matter and water associated with the aragonite matrix) (Gladfelter 1982; Gaffey 1988; Cuif et al. 2003). In order to check whether a small amount of organic

Table 1 Stable isotope composition (‰ vs. PDB) in skeleton of *Lophelia pertusa* from the Rockall bank. The same samples have been used for the SIMS analysis. * indicates a second measurement on the same powder obtained using the classical dental drill sampling. S: septa, T: theca. On the theca, different aliquots of powder have been obtained by drilling at the same location to different depths

Sample no	$\delta^{13}\text{C}$ (‰, PDB)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰, PDB)	Sample no	$\delta^{13}\text{C}$ (‰, PDB)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰, PDB)
S1	-6.83	-0.31	S18	-5.62	0.67
S1*	-6.77	-0.27	S19	-4.93	0.53
S2	-4.65	0.76	S20	-6.24	-0.09
S2*	-5.90	0.08	S21	-6.85	0.03
S3	-6.34	0.03	S22	-5.69	0.80
S3*	-6.18	-0.02	S23	-5.57	0.80
S4	-6.57	-0.09	T1	-6.17	0.37
S4*	-5.49	0.28	T1*	-5.86	0.79
S5	-4.46	1.04	T2	-4.31	1.30
S5*	-4.38	0.83	T2*	-4.60	1.06
S6	-6.03	-0.01	T3	-5.62	0.54
S6 *	-4.78	0.59	T3*	-5.59	0.41
S7	-6.98	-0.18	T4	-2.88	1.77
S7*	-4.95	0.45	T4*	-3.46	1.47
S8	-8.13	-0.72	T5-1	-4.69	0.84
S8*	-7.57	-0.60	T5-2	-5.41	0.62
S9	-6.65	-0.13	T5-3	-5.38	0.38
S9*	-7.50	-0.57	T5-4	-5.48	0.48
S10	-4.47	0.80	T5-5	-6.41	0.24
S10*	-5.61	0.26	T5-6	-6.86	0.15
S11	-6.87	0.05	T5-7	-6.27	0.28
S11*	-5.61	-0.05	T5-8	-5.68	0.42
S12	-5.12	0.56	T6-1	-5.72	0.39
S13	-6.50	0.21	T6-2	-5.52	0.62
S13*	-5.72	0.52	T6-3	-5.67	0.41
S14	-5.53	0.50	T6-4	-5.61	0.16
S14*	-5.03	0.73	T6-5	-4.54	0.96
S15	-6.03	0.33	T6-6	-4.59	0.90
S16	-4.10	1.39	T6-7	-4.02	1.07
S17	-6.43	0.00			
S17*	-6.75	0.15			

matter could affect the $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ SIMS data, measurements from organic matter were made using the same analytical settings as for carbonates. First, the data indicated that the secondary ions intensities are lower for oxygen ions and more important for carbon ions. Secondly, the coral O and C isotopic values are not correlated with the intensities of the secondary ions intensities (Rollion-Bard et al. 2003a). The data obtained on the organic matter are characterised by very negative values (not corrected for by the instrumental mass fractionation) in both carbon

and oxygen isotopes. Therefore, if the measurements were influenced by organic matter contamination, the $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ would be correlated to the secondary ions intensities, which was not the case.

Orientation of the aragonite crystals

Previous work has shown that δD (D/H ratio) values are influenced by the crystallographic orientation of the OH-bearing mineral (Deloué et al. 1992). The influence of the orientation could be also a problem in measurements of coral, because of the random orientation of the aragonite fibres in the sample mounts. This effect was tested and was not observed for aragonite and calcite crystals.

Isotopic results

Oxygen isotopes

The variation in isotopic composition measured by the “classic” method is about 2.5 ‰ (+1.7 to -0.7 ‰) (Fig. 1, Table 1). The results from ion microprobe analyses of oxygen isotopes in *Lophelia pertusa* are given in Table 2 and illustrated in Figs. 3 and 4. The two profiles from the upper part of the calyx (P1 and P2) (Table 2) showed a $\delta^{18}\text{O}$ variation of about 9 ‰ (Figs. 3 and 4), a range similar to that found for *Porites* sp. (Rollion-Bard 2001; Rollion-Bard et al. 2003a). P1 is located outside of the LCC, while P2 within the LCC. Outside of LCC (P1), the $\delta^{18}\text{O}$ values showed a large variation, from about -4.5 ‰ to +4.4 ‰. From the inner part towards the wall, $\delta^{18}\text{O}$ values increased by 9 ‰ in a distance of 500 μm (points 1 to 8) and then decreased of about 7 ‰ (points 8 to 13) to reach a value of -3 ‰. Over the last 450 μm $\delta^{18}\text{O}$ values increased by about 3 ‰ to reach a value of about 0 ‰.

The 800 μm -long profile P2 within the LCC (Fig. 4) showed little variation in the $\delta^{18}\text{O}$ values. All the data fell within the range of -3.2 ‰ to -2.1 ‰, with a mean value of -2.8 ± 0.3 ‰. Only two measurements had higher values at +1.1 ‰ and +3.1 ‰. The first value corresponded to a measurement performed in the external part of the wall (point 20), while the second was located in the septum, outside of the LCC (point 33, not shown in the figure, see Table 2 for data). This point was symmetric to point 7. The $\delta^{18}\text{O}$ values of these two points were consistent with those found previously at a similar microstructural level. These two profiles clearly showed that the $\delta^{18}\text{O}$ values in and outside of the LCC differ strongly.

Carbon isotopes

The range of $\delta^{13}\text{C}$ data measured by the “classic” method is 5.5 ‰, between -2.8 to -8.2 ‰ (Table 1). $\delta^{13}\text{C}$ ion microprobe analyses were in the range of -0.7 to -15.3 ‰, with most of the data between -3 to -15 ‰. The amplitude is twice that observed using the conventional method (Table 2). P1 measurements ranged from -0.7 to -15.3 ‰. The general isotopic trend was similar to the trend recorded for oxygen isotopes. In P1, from the inner part towards the wall, the $\delta^{13}\text{C}$ values increased from -15.3 to about -4 ‰ over a distance of 300 μm (points 1 to 4), reached a plateau (points 4 to 8) and then decreased to -11 ‰ (point 13). Over the

Table 2 Stable isotope composition (‰ vs. PDB) measured by using ion microprobe technique along two profiles in *Lophelia pertusa* skeleton. Pt: point; sd: standard deviation

<i>Lophelia pertusa</i> (September 2001)	Profile number	$\delta^{18}\text{O}$ (‰, V-PDB)	1sd	$\delta^{13}\text{C}$ (‰, V-PDB)	1sd
Pt 1	1	-4.5	0.2	-15.3	0.2
Pt 2	1	-3.1	0.2	-12.8	0.2
Pt 3	1	-1.4	0.1	-11.9	0.1
Pt 4	1	2.1	0.1	-4.2	0.1
Pt 5	1	2.5	0.2	-4.2	0.2
Pt 6	1	3.4	0.1	-3.5	0.1
Pt 7	1	3.5	0.2	-4.2	0.2
Pt 8	1	4.4	0.1	-6.7	0.1
Pt 9	1	0.9	0.2	-5.9	0.2
Pt 10	1	0.6	0.2	-5.9	0.2
Pt 11	1	-0.5	0.1	-6.7	0.1
Pt 12	1	-1.7	0.1	-10.4	0.1
Pt 13	1	-3.0	0.1	-10.9	0.1
Pt 14	1	-1.2	0.1	-9.7	0.1
Pt 15	1	-1.6	0.1	-7.6	0.1
Pt 16	1	-1.0	0.2	-9.7	0.2
Pt 17	1	0.4	0.1	-6.7	0.1
Pt 18	1	-0.5	0.1	-8.4	0.1
Pt 19	1	0.9	0.1	-0.7	0.1
Pt 20	2	1.1	0.1	-7.5	0.1
Pt 21	2	-2.5	0.1	-14.3	0.1
Pt 22	2	-3.2	0.1	-11.0	0.1
Pt 23	2	-2.8	0.1	-13.8	0.1
Pt 24	2	-2.8	0.1	-11.9	0.1
Pt 25	2	-2.8	0.1	-13.7	0.1
Pt 26	2	-2.1	0.2	-11.9	0.2
Pt 27	2	-2.8	0.1	-13.9	0.1
Pt 28	2	-2.8	0.1	-10.4	0.1
Pt 29	2	-2.9	0.2	-13.7	0.2
Pt 30	2	-3.2	0.1	-10.9	0.1
Pt 31	2	-2.9	0.1	-12.3	0.1
Pt 32	2	-2.9	0.2	-11.2	0.2
Pt 33	2	3.1	0.1	-9.0	0.1

last 450 μm , the $\delta^{13}\text{C}$ values increased by about 3–4 ‰. Point 19 was characterised by a higher value at -0.7 ‰. Cross plotting revealed a positive correlation between the C and O isotopic compositions (Fig. 4) where $\delta^{18}\text{O} = 0.54 \delta^{13}\text{C} + 4.17$ ($R^2 = 0.67$). The highest $\delta^{13}\text{C}$ values were depleted by several 3 to 4 ‰ from the equilibrium point as commonly observed for this species (Mikkelsen et al. 1982; Freiwald et al. 1997; Mortensen and Rapp 1998; Spiro et al. 2000; Adkins et al. 2003).

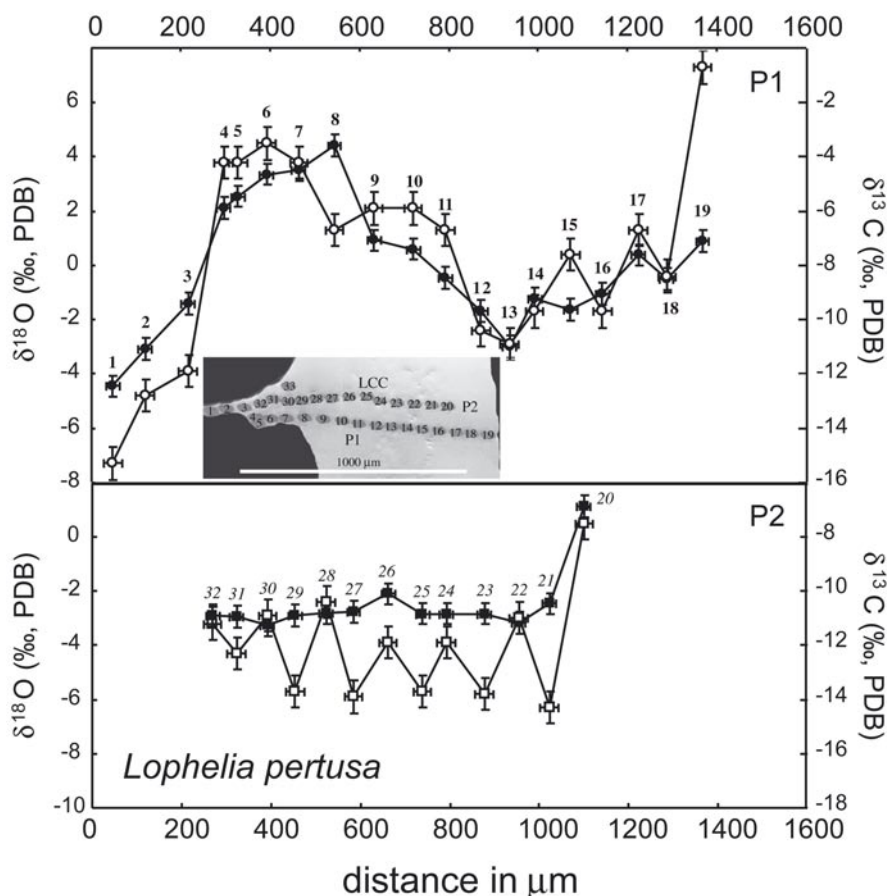
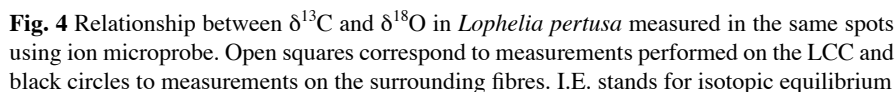


Fig. 3 $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ along profile P1 and profile P2 (open and black squares) performed in the upper part of the calyx. Black square and circle correspond to the $\delta^{18}\text{O}$ values and open square and circle to $\delta^{13}\text{C}$ values. Note the homogeneity of the isotopic values corresponding to the LCC (P2) and the large range of isotopic variation for the surrounding aragonitic fibres (P1)

Profile P2 on the LCC (Fig. 3) showed less variation (about 4 ‰). With the exception of point 20, all the $\delta^{13}\text{C}$ values were in the range of -14.3 to -10.9 ‰ and were remarkably ^{13}C -depleted compared to the $\delta^{13}\text{C}$ values of P1. In figure 4, the points corresponding to P2 (open squares) deviated from the linear trend described for P1 (black circles) at the lightest $\delta^{18}\text{O}$ values. As with O-isotopes, $\delta^{13}\text{C}$ profiles performed inside and outside of the LCC showed a clear relationship with the microstructure.



Chemical mechanisms influencing the oxygen isotopic record of fibres

253

(8.13 and 9.29; Al-Moghrabi et al. 2001) and in the coelenteron (7.93 and 8.74; Al-Horani et al. 2003) of zooxanthellate corals. This range of pH variation can explain only a part of $\delta^{18}\text{O}$ values. Indeed, a pH variation of 1 unit corresponds to a variation in $\delta^{18}\text{O}$ of about 1 ‰ using the equation of Usdowski and Hoefs (1993). The $\delta^{18}\text{O}$ values, which are very depleted in ^{18}O , are probably due to a kinetic fractionation.

Adkins et al. (2003) proposed a new model to explain O and C isotopic patterns in DSC. The model considers two major pools (CO_2 (aq) and seawater DIC) for the mineralization process. The first one results from a passive diffusion of CO_2 (aq) through the wall of the calcicoblastic cells at the site of calcification activated by an enzymatic pump (Ca-ATPase). The other reflects diffusion in variable proportions of seawater DIC. The alkalinity pump establishes a pH gradient between the calcicoblastic cells and the calcifying fluid. High metabolic activity corresponds to a high pH gradient leading to ^{18}O -depleted isotopic values of the carbonate. This model implies that at that step, CO_2 (aq) is the main reservoir for the mineralization process. If this is true, then the LCC corresponds to a high Ca-ATPase activity and is a result of rapid calcification. For the surrounding fibres, pH variation with two different sources of oxygen (CO_2 (aq) and seawater DIC) can be one of the main mechanisms involved during calcification. At low growth rate, the carbonate species could re-equilibrate totally or partially leading to kinetic effects. As proposed for *Porites lutea*, we suggest that both pH variations and kinetic processes can take place in the calcifying fluid.

However, problems still remain. It is difficult to explain several per mil variations in a few microns between the LCC and surrounding fibres, both growing from the same fluid at the same time. A possible explanation could be a specialisation of the calcicoblastic cell at the site of calcification. However, recent histological studies on zooxanthellate corals, do not support this hypothesis (D. Allemand, pers. com.).

Factors influencing the carbon isotopic composition

Stable carbon isotopic results of *Lophelia pertusa* differ from those observed for *Porites lutea* by a large isotopic range and by ^{13}C -depleted values. Figure 4 shows an offset of about 3-4 ‰ from equilibrium. This offset is typical for this species and has been previously reported in the literature (Weber 1973; Land et al. 1975; Emiliani et al. 1978; Swart 1983; Freiwald et al. 1997; Mortensen and Rapp 1998; Blamart et al. 2000; Adkins et al. 2003). It probably corresponds to an isotopic shift associated with respiration. The most interesting feature is the ^{13}C -depleted values found for the LCC. These depleted values are not in contradiction with the model of Adkins et al. (2003) and would correspond to a high alkalinity pump activity. The experimental studies by Furla et al. (2000) indicate that the main source for DIC is metabolic CO_2 modulated by minor input of seawater DIC. A major contribution of metabolic CO_2 implies ^{13}C -depleted values in the calcifying fluid. Seawater DIC at Porcupine Seabight is about 0 ‰ (PDB). A mass balance calculation using a mean value of -13 ‰ for the LCC implies a $\delta^{13}\text{C}$ calculated value for the metabolic CO_2 in the range of -25 to -26 ‰. In this case, the metabolic CO_2 represents, between 75 and 100 % of the carbon used for calcification for the LCC (about -10 to -14 ‰). The ^{13}C -depleted value found for the metabolic CO_2 is similar to $\delta^{13}\text{C}$ values of

particulate organic carbon (POC). The LCC appears to preferentially consume from the light isotopic reservoir (own unpublished results). The $\delta^{13}\text{C}$ values of the surrounding fibres are systematically enriched compared to the LCC. This can be explained by an enrichment of the DIC pool either by light C uptake associated with LCC mineralization or by a higher proportion of seawater DIC.

Biom mineralization, coralline microstructure and stable isotopic fractionations

The simple microstructure of *Lophelia pertusa*, with wide and continuous early calcification zones leads to well-located measurements either on the LCC or in the surrounding fibres. The results obtained clearly show that LCC and surrounding fibres have their own isotopic characteristics for O and C (Fig. 4).

Zooxanthellate (*Porites lutea*) or not (*Lophelia pertusa*), the similar amplitude in $\delta^{18}\text{O}$ values suggests that a mechanism involved in the calcification process is able to separate the two domains of skeletal secretion during the biomineralization process. Clearly, the outer epithelial mineralizing space cannot be considered as a fluid volume in which chemical properties are uniform.

These remarks are supported by two recent studies. The first one, based on SIMS Sr/Ca measurements in symbiotic coral, demonstrated a strong relationship between this ratio and the microstructure leading to a re-examination of the sea surface temperature using the Sr/Ca paleothermometer (Meibom et al. 2003). The second one using the XANES mapping technique has shown in three coral species (including *Lophelia pertusa*), an exact correspondence between concentration of sulphated polysaccharides and centres of calcification (Cuif et al. 2003). These results suggest that heterogeneity in isotopic fractionations could be due to the influence of specifically secreted organic mineralising matrices, that are already known to control both crystallisation patterns and minor element concentrations (Cuif and Dauphin 1998).

Conclusions

In situ oxygen isotopic composition measurements performed in *Lophelia pertusa* using SIMS techniques, showed 10 ‰ variation in the coral skeleton. The species exhibits pronounced isotopic disequilibrium for oxygen. This feature cannot be explained by variations of environmental parameters like seawater salinity or temperature. Isotopic data indicated a strong correlation with the microstructure of the coral leading to a great heterogeneity in oxygen isotopic composition at a micrometre scale. Selected profiles demonstrated that the line of centres of calcification have a restricted range of oxygen isotopic variation compared to the large amplitude found for the surrounding fibres. The carbon isotopes showed ^{13}C -depleted values and also large amplitudes of variation (up to 10 ‰) related to the microstructures. The LCC were characterised by ^{13}C -depleted values, between -10 and -14 ‰. C and O isotopic compositions were positively correlated.

$\delta^{18}\text{O}$ variations in the coral skeleton could be due to a combination of two different processes: (1) isotopic equilibrium calcification with a pH variation of at least one

unit in the calcifying fluid as revealed also by microsensor measurements in living corals and (2) kinetic fractionation. The combination of these two processes could be a pH dependent kinetic fractionation as proposed for Foraminifera.

For carbon isotopes, the isotopic disequilibrium observed between inorganic aragonite and coral skeleton results from the mixing of two DIC sources, seawater DIC and metabolic CO₂. In *Lophelia pertusa*, the calculated $\delta^{13}\text{C}$ value for metabolic CO₂ is about -25 ‰ and represents probably the main source of carbon associated with the LCC. $\delta^{13}\text{C}$ values of surrounding fibres result from an enrichment in ¹³C of the DIC pool either by light C uptake associated with LCC mineralization or a higher proportion of seawater DIC.

This study underlines the role of microstructural differences in biogenic carbonates. A better understanding of the spatial relations between the elements (majors, traces and isotopes) is required to use the geochemical characteristics of biogenic carbonates in ocean and paleoclimatic sciences.

Acknowledgements

This study received the financial and scientific support of two EU-projects (GEOMOUND and ECOMOUND), INSU (Institut National des Sciences de l'Univers) as well as CEA (Commissariat à l'Energie Atomique) and IPEV (Institut Paul Emile Victor). DB thanks the people present in Erlangen for fruitful discussions. This paper benefited from the constructive comments of W.-Chr. Dullo, P. Mortensen, A. Rüggeberg and A. Freiwald. This is LSCE contribution 1141.

References

- Adkins JF, Cheng H, Boyle EA, Druffel ERM, Edwards RL (1998) Deep-sea coral evidence for rapid change in ventilation of the deep North Atlantic 15,400 years ago. *Science* 280: 725-728
- Adkins JF, Boyle EA, Curry WB, Lutringer A (2003) Stable isotopes in deep-sea corals and a new mechanism for "vital effects". *Geochim Cosmochim Acta* 67: 1129-1143
- Al-Horani FA, Al-Moghrabi SM, de Beer D (2003) Microsensor study of photosynthesis and calcification in the scleractinian coral, *Galaxea fascicularis*: active internal carbon cycle. *J Exper Mar Biol Ecol* 288: 1-15
- Al-Moghrabi SM, Al-Horani FA, de Beer D (2001) Calcification by the scleractinian coral *Galaxea fascicularis*: direct measurements on calicoblastic layer using microsensors. *Proc 8th Int Symp Biomineralization*, p 45
- Bett B (2001) UK Atlantic margin environmental survey: introduction and overview of bathyal benthic ecology. *Cont Shelf Res* 21: 917-956
- Blamart D, van Weering TCE, Ayliffe L, Labeyrie L, Lutringer A, Vonhof HB, Ganssen G (2000) Modern NE Atlantic Ocean cold water coral characteristics. *EOS Trans AGU*, 81: 640
- Cheng H, Adkins JF, Edwards RL, Boyle EA (2000) U-Th dating of deep-sea corals. *Geochim Cosmochim Acta* 64: 2401-2416
- Cohen A, Layne GD, Hart SR, Lobel PS (2001) Kinetic control of skeletal Sr/Ca in a symbiotic coral: implications for the paleotemperature proxy. *Paleoceanography* 16: 20-26

- Cuif JP, Dauphin Y (1998) Microstructural and physico-chemical characterisation of centres of calcification in septa of some scleractinian corals. *Paläont Z* 72: 257-270
- Cuif JP, Dauphin Y, Doucet J, Salome M, Susini J (2003) XANES mapping of organic sulphate in three scleractinian coral skeletons. *Geochim Cosmochim Acta* 67: 75-83
- De Chambost E (1997) User's Guide for Multicollector Caméca IMS 1270. Caméca, Courbevoie, France
- Deloule E, Chaussidon M, Allé P (1992) Instrumental limitations for isotope measurements with a Caméca IMS-3f ion microprobe: Example of H, B, S and Sr. *Chem Geol* 101: 187-192
- Emiliani C, Hudson JH, Shinn EA, George RY (1978) Oxygen and carbon isotopic growth record in a reef coral from the Florida Keys and a deep-sea coral from Blake Plateau. *Science* 202: 627-629
- Frank N, Paterne M, Ayliffe LK, van Weering T, Henriët J P, Blamart D (2004) Eastern North Atlantic deep-sea corals: Tracing upper intermediate water $\Delta^{14}\text{C}$ during the Holocene. *Earth Planet Sci Lett* 219: 297-309
- Frank N, Lutringer A, Paterne M, Blamart D, Henriët JP, van Rooij D, van Weering T (2005) Deep-water corals of the northeastern Atlantic margin: carbonate mound evolution and upper intermediate water ventilation during the Holocene. In: Freiwald A, Roberts JM (eds) *Cold-water Corals and Ecosystems*. Springer, Berlin Heidelberg, pp 113-133
- Freiwald A (2002). Reef-forming cold-water corals. In: Wefer G, Billett D, Hebbeln D, Jørgensen BB, Schlüter M, van Weering T (eds) *Ocean Margin Systems*. Springer, Berlin Heidelberg, pp. 365-385
- Freiwald A, Henrich R, Pätzold J (1997) Anatomy of a deep-water coral reef mound from Stjærnsund, West Finnmark, northern Norway. *SEPM Spec Publ* 56: 141-161
- Furla P, Galgani I, Durand I, Allemand D (2000) Sources and mechanisms of inorganic carbon transport for coral calcification and photosynthesis. *J Exper Biol* 203: 3445-3457
- Gaffey S (1988) Water in skeletal carbonates. *J Sediment Petrol* 58: 397-414
- Gladfelter EH (1982) Skeletal development in *Acropora cervicornis*: I. Patterns of calcium carbonate accretion in the axial corallite. *Coral Reefs* 1: 45-51
- Grehan AJ, Unnithan V, Olu-Le Roy K, Opderbeke J (in press) Fishing impacts on Irish deep-water coral reefs: making the case for coral conservation. In: Barnes P, Thomas J (eds) *Proceedings of the Symposium on Effects of Fishing Activities on Benthic Habitats: Linking Geology, Biology, Socioeconomics and Management*. Amer Fish Soc
- Hidaka M (1991) Fusiform and needle-shaped crystals found on the skeleton of a coral, *Galaxea fascicularis*. In: Sugo S, Nakahara H (eds) *Mechanism and physiology of biomineralization in biological systems*. Springer, Berlin Heidelberg, pp 139-143
- Ireland T (1995) Ion microprobe mass spectrometry: techniques and applications in cosmochemistry, geochemistry, and geochronology. *Adv Anal Geochem* 2: 1-118
- Land LS, Lang JC, Barnes DJ (1975) Extension rate: a primary control on the isotopic composition of West Indian (Jamaican) scleractinian reef coral skeletons. *Mar Biol* 33: 221-233
- Le Tissier M d'A (1988) Diurnal pattern of skeleton formation in *Pocillopora damicornis* (Linnaeus). *Coral Reefs* 7: 81-88
- Lutringer A (2002) Validation d'un nouvel outil pour le traçage de la variabilité des eaux intermédiaires. Les coraux profonds. Master Univ Paris XI, 33 pp
- Mahon KI, Harrison TM, McKeegan KD (1998) The thermal and cementation histories of a sandstone petroleum reservoir, Elk Hills, California. Part 2: *In situ* oxygen and carbon isotopic results. *Chem Geol* 152: 257-271
- Malakoff D (2003) Cool corals become a hot topic. *Science* 299: 195

- McConnaughey T (1989) ^{13}C and ^{18}O isotopic disequilibrium in biological carbonates: II. In vitro simulation of kinetic isotope effects. *Geochim Cosmochim Acta* 53: 163-171
- McConnaughey T (2003) Sub-equilibrium oxygen-18 and carbon-13 levels in biological carbonates: carbonate and kinetic models. *Coral Reefs* 22: 316-327
- McCrea JM (1950) On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *J Chem Phys* 18: 849-857
- Meibom A, Stage M, Wooden J, Constantz BR, Dunbar RB, Owen A, Grumet N, Bacon CR, Chamberlain CP (2003) Monthly Strontium/Calcium oscillations in symbiotic coral aragonite: biological effects limiting the precision of the paleotemperature proxy. *Geophys Res Lett* 33: 1418. DOI 1029/2002GL016864
- Mikkelsen N, Erlenkeuser H, Killingley JS, Berger WH (1982) Norwegian corals: radiocarbon and stable isotopes in *Lophelia pertusa*. *Boreas* 11: 163-171
- Mortensen PB, Rapp HT (1998) Oxygen and carbon isotope ratios related to growth line pattern in skeletons of *Lophelia pertusa* (L) (Anthozoa, Scleractinia): implications for determination of linear extension rates. *Sarsia* 83: 433-446
- Newton CR, Mullins HT, Gardulski AF, Hine AC, Dix GR (1987) Coral mounds on the West Florida slope: unanswered questions regarding the development of deep-water banks. *Palaos* 2: 359-367
- Ogilvie M (1896) Microscopic and systematic study of madreporarian types of corals. *Phil Trans R Soc London* 187(B): 83-345
- Rollion-Bard C (2001) Variabilité des isotopes de l'oxygène dans les coraux *Porites*: développement et implications des microanalyses d'isotopes stables (B, C et O) par sonde ionique. PhD Thesis, Inst Polytech Lorraine, Nancy, France, 165pp
- Rollion-Bard C, Blamart D, Cuif JP, Juillet-Leclerc A (2003a) Microanalysis of C and O isotopes of azooxanthellate and zooxanthellate corals by ion microprobe. *Coral Reefs* 22: 405-415
- Rollion-Bard C, Chaussidon M, France-Lanord C (2003b) pH control on oxygen isotopic composition of symbiotic corals. *Earth Planet Sci Lett* 215: 275-218
- Slodzian G, Daigne B, Girard F, Boust F (1987) High sensitivity and high spatial resolution ion probe instrument. In: Benninghoven A, Huber AM, Werner HW (eds) *Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS VI*. Wiley & Sons, Chichester, pp 189-192
- Smith JE, Risk MJ, Schwarcz HP, McConnaughey TA (1997) Rapid climate change in the North Atlantic during the Younger Dryas recorded by deep-sea corals. *Nature* 386: 818-820
- Smith JE, Schwarcz HP, Risk MJ, McConnaughey TE, Keller N (2000) Paleotemperatures from deep-sea corals: overcoming "vital effects". *Palaos* 15: 25-32
- Spero HJ, Bijma J, Lea DW, Bemis BE (1997) Effect of seawater carbonate concentration on foraminiferal carbon and oxygen isotopes. *Nature* 390: 497-500
- Spiro B, Roberts M, Gage J, Chenery S (2000) $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ in ahermatypic deep-sea water coral *Lophelia pertusa* from the North Atlantic: a case of disequilibrium isotope fractionation. *Rapid Commun Mass Spectrom* 14: 1332-1336
- Swart PK (1983) Carbon and oxygen isotope fractionation in scleractinian corals: a review. *Earth Sci Rev* 19: 51-80
- Urey HC, Lowenstam HA, Epstein S, McKinney CR (1951) Measurements of paleotemperatures and temperatures of the Upper Cretaceous of England, Denmark, and the southeastern United States. *Bull Geol Soc Am* 62: 399-416
- Usdowski E, Hoefs J (1993) Oxygen isotope exchange between carbonic acid, bicarbonate, carbonate, and water: a re-examination of the data of McCrea (1950) and an expression for the overall partitioning of oxygen isotopes between the carbonate species and water. *Geochim Cosmochim Acta* 57: 3815-3818.

- Usdowski E, Michaelis J, Böttcher ME, Hoefs J (1991) Factors for the oxygen isotope equilibrium between aqueous and gaseous CO₂, carbonic acid, bicarbonate, carbonate, and water (19°C). *Z Phys Chem* 170: 237-249
- Vengosh A, Kolodny Y, Starinsky A, Chivas AR, McCulloch MT (1991) Coprecipitation and isotopic fractionation of boron in modern biogenic carbonates. *Geochim Cosmochim Acta* 55: 2901-2910
- Van Weering T, shipboard scientific party (1999) Shipboard cruise report R.V. Pelagia 64PE143: A survey of carbonate mud mounds of Porcupine Bight and S. Rockall Trough margins. NIOZ, Texel, 82 pp
- Wainwright SA (1963) Skeletal organization in the coral *Pocillopora damicornis*. *Quart J Microscop Sci* 104:169-183
- Weber JN (1973) Deep-sea scleractinian coral: isotopic composition of skeleton. *Deep-Sea Res* 20: 901-909
- Wefer G, Berger WH (1991) Isotope paleontology: growth and composition of extant calcareous species. *Mar Geol* 100: 207-248
- Wells JW (1956) Scleractinia. In: Moore RC (ed) *Treatise on Invertebrate Paleontology*. F. Coelenterata. Geol Soc Amer, Univ Kansas Press, Lawrence, pp 353-367
- Wilson JB (1979) The distribution of the coral *Lophelia pertusa* (L.) [*L. prolifera* (Pallas)] in the North East Atlantic. *J Mar Biol Assoc UK* 59: 149-164
- Zeebe RE (1999) An explanation of the effect of seawater carbonate concentration on foraminiferal oxygen isotopes. *Geochim Cosmochim Acta* 63: 2001-2007

Deep-water corals of the northeastern Atlantic margin: carbonate mound evolution and upper intermediate water ventilation during the Holocene

Norbert Frank¹, Audrey Lutringer¹, Martine Paterne¹, Dominique Blamart¹, Jean Pierre Henriot², David van Rooij², Tjeerd van Weering³

¹Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE), unité mixte CNRS-CEA, Bât. 12, Avenue de la Terrasse, F-91198 Gif-sur-Yvette, France (Norbert.Frank@lsce.cnrs-gif.fr)

²Renard Centre of Marine Geology, Ghent University, Krijgslaan 281 S8, B-9000 Ghent, Belgium

³Nederlands Instituut voor Onderzoek der Zee (NIOZ), P.O. Box 59, Den Burg, Texel NL-1790 AB, Netherlands

Abstract. We present combined $^{230}\text{Th}/\text{U}$ and ^{14}C dating on deep-water corals from the northeastern North Atlantic in order to investigate coral growth and sedimentation on carbonate mounds, as well as past changes of intermediate water ventilation. Within European projects GEOMOUND and ECOMOUND reef forming *Lophelia pertusa* deep-water corals were raised from intermediate depth (~610 to 888 m bsl) from top of carbonate mounds at southwest Rockall Bank and at Porcupine Seabight. XRD analyses, $\delta^{234}\text{U}$, and $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ indicate negligible alteration of the investigated corals, i.e. open system U-series behavior. $^{230}\text{Th}/\text{U}$ ages from coral specimens of the uppermost coral sequence of the investigated mounds range from today to 10,950 CAL yr BP, i.e. coral growth during the Holocene. A modern *Lophelia* gave a $^{230}\text{Th}/\text{U}$ age of 1983 ± 6 AD, close to the date of collection in 2001 AD. Deep-water coral growth is the driving process of sediment accumulation on the summit of carbonate mounds, with sediment accumulation rates in the order of ~ 0.3 mm yr⁻¹. However, coral growth is discontinuous and irregular, and complete coral sequences are frequently altered (dissolved) likely due to organic matter consumption by oxidizing pore fluids. Mound top sediments indicate the presence of corals over several glacial/interglacial cycles, but corals of glacial origin could not be identified on the investigated mounds.

Upper intermediate water $\Delta^{14}\text{C}$ and reservoir ages (R) were reconstructed on 11 deep-water corals. $\Delta^{14}\text{C}$ of -13 ± 7 ‰ obtained on the coral dated to 1983 AD shows a significant lower value than the ones previously reported for the late 90's ($+27$ ‰), but in agreement with seawater measurements performed in the early 80's.

Between 10,950 CAL yr BP and 420 CAL yr BP, R exhibit variations between

as low as 240 ± 110 years (at 5,440 CAL yr BP) to up to 750 ± 230 years (at 10,450 CAL yr BP). However, most of the data (8 out of 10 corals) yield R between 400 and 600 years similar to previously reported pre-anthropogenic R values. Thus, the overall hydrographical pattern and surface to intermediate water CO₂ exchange in the eastern North Atlantic was similar to the present day one.

Keywords. Deep-water corals, carbonate mounds, Northeast Atlantic, Rockall-Bank, Porcupine Seabight, ²³⁰Th/U dating, ¹⁴C Dating, ocean ventilation

Introduction

Extensive deep-water coral ecosystems have been discovered along the northeast Atlantic continental shelves of Ireland, Scotland and Norway (Freiwald et al. 1997; Henriët et al. 1998; De Mol et al. 2002). These intermediate depth coral ecosystems provide a unique archive to investigate environmental changes in the eastern North Atlantic driven by climate and ocean circulation changes. This is because (i) the corals grow under the influence of water masses taking part in North Atlantic overturning, as they are situated in a key area for understanding past ocean circulation changes (Dickson and Brown 1994) and (ii) because their aragonite skeleton can be precisely dated by means of ²³⁰Th/U and ¹⁴C dating (Smith et al. 1997; Adkins et al. 1998; Lomitschka and Mangini 1999; Cheng et al. 2000a; Goldstein et al. 2001; Frank et al. 2004) providing accurate timescales to investigate the development of coral colonies and carbonate mounds in light of marine environmental and climate changes. Furthermore, the combined use of both dating techniques provides a tool to trace changes of seawater ¹⁴C, which depends on atmospheric ¹⁴C/¹²C, ¹⁴C decay and degree of CO₂ exchange between carbon reservoirs (biosphere, atmosphere, and surface to deep oceanic water), i.e. changes of the carbon cycle, climate, and ocean ventilation and circulation (Adkins et al. 1998; Mangini et al. 1998; Schröder-Ritzrau et al. 2003).

To express such changes the seawater $\Delta^{14}\text{C}$ values ($\Delta^{14}\text{C}_{\text{sw}}$ in ‰) (Stuiver and Polach 1977) can be calculated from corals using the ²³⁰Th/U ages, following equation (1):

$$\Delta^{14}\text{C}_{\text{sw}} [\text{‰}] = 1000 \cdot (e^{(-\lambda_L \cdot t_{\text{BP}})} / e^{(-\lambda_L \cdot t_0)} - 1) \quad (\text{Adkins et al. 1998}). \quad (1)$$

Where λ_L is $1.2449 \cdot 10^{-4}$ is the Libby decay constant, λ_t is $1.2097 \cdot 10^{-4}$ the true decay constant, t_L is the ¹⁴C age, and t_0 is the true age of the coral (²³⁰Th/U age). By using the ¹⁴C calibration record (Stuiver et al. 1998) atmospheric $\Delta^{14}\text{C}$ values ($\Delta^{14}\text{C}_{\text{atm}}$) can be retrieved for coral growth episodes, and then reservoir ages indicative of the degree of ventilation can be determined (Bard et al. 1994; Stuiver et al. 1998; Siani et al. 2000, 2001; Frank et al. 2004)

$$R [\text{years}] = t_L - t_0^{14\text{C}} = -\lambda_L^{-1} \ln \{ (\Delta^{14}\text{C}_{\text{sw}} + 1000) / (\Delta^{14}\text{C}_{\text{atm}} + 1000) \} \quad (2)$$

For well ventilated surface waters in the tropical, sub-tropical and northern

Atlantic, pre-anthropogenic R values are homogenous in the order of 400 years. With increasing depth and decreasing degree of ventilation, R increases due to ^{14}C decay, the lack of CO_2 exchange with the atmosphere, and mixing of ^{14}C depleted deep-water with surface water. Hence, changes of reservoir ages at a given location can be interpreted in terms of (i) changes of atmospheric ^{14}C and/or (ii) changes of surface to intermediate water ventilation and circulation (Bard et al. 1994; Adkins et al. 1998; Siani et al. 2001). First results from combined ^{14}C and $^{230}\text{Th}/\text{U}$ dating of deep-water corals from Rockall and Porcupine Bank were recently obtained, demonstrating that modern *Lophelia pertusa* corals record indeed seawater $\Delta^{14}\text{C}_{\text{SW}}$ and that pre-anthropogenic $\Delta^{14}\text{C}_{\text{SW}}$ of upper intermediate water was $\sim 69\text{‰}$ (Frank et al. 2004), corresponding to reservoir ages between 400 and 600 years during the past 700 CAL years.

During the European funded projects GEOMOUND and ECOMOUND gravity cores were recovered from the top of carbonate mounds at Rockall Bank and in Porcupine Seabight. These cores provide us with “quasi” continuous coral deposits over several thousand years. Here, we present combined radiocarbon and $^{230}\text{Th}/\text{U}$ dating on deep-water corals from these cores to investigate the development of corals on the carbonate mounds and to better constrain the record on $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ variability of upper intermediate water and thus intermediate water ventilation during the Holocene.

Samples and methods

Geographical setting and core description

The northeast Atlantic carbonate mounds covered with deep-water coral colonies are situated at the transition between near-surface waters and North Atlantic intermediate water between ~ 200 m and ~ 1000 m water depth (Fig. 1) (Freiwald et al. 1997; Henriët et al. 1998; van Weering and shipboard scientific party 1998, 1999; De Mol et al. 2002). Here, surface and sub-surface waters result from mixing of fresh North Atlantic water of northwestern origin with saline eastern North Atlantic Water (ENAW) of southern origin (Ellett and Martin 1973; Holliday et al. 2000, see also for a review; New and Smythe-Wright 2001). Below the near-surface layer between 1000 to 1200 m depth, a high salinity body was identified and related either to Mediterranean Outflow Water (MOW) and/or to sinking of the saline near-surface layer northwards the Rockall Trough. The deeper water masses are formed by Labrador Sea Water (LSW) at about 1600 to 1900 and by North East Deep Atlantic Water (NEADW) originating in the Norwegian Sea. The complex topography of the Rockall-Hatton Plateau result in a local cyclonic near bottom water current at ~ 400 m bsl that seasonally cascades down the slopes (White et al. 2005). These near bottom currents along the shelf edge and along the Rockall and Porcupine Bank can reach more than 15 cm s^{-1} hindering sediment deposition, but providing sediment free hard substrate for coral growth.

The most abundant coral species found on these mounds is the framework

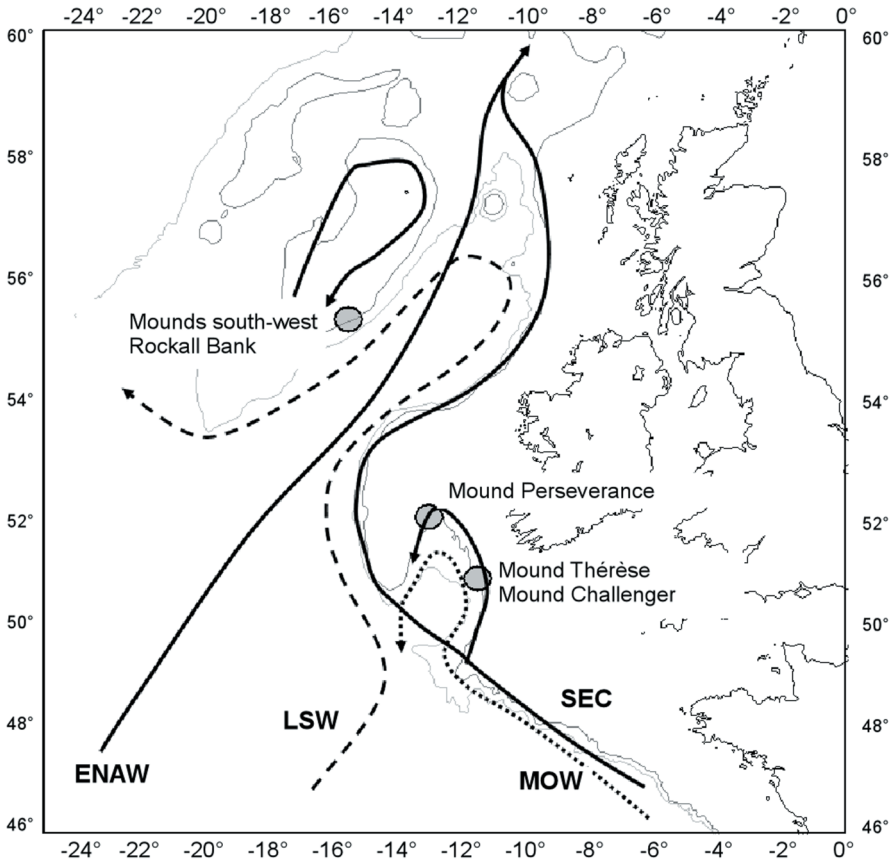


Fig. 1 Topographic map of the 4 areas showing the investigated deep-water coral mounds. Solid lines mark major surface water currents such as the Eastern North Atlantic Water (ENAW) the Shelf Edge Current (SEC) and the anticyclonic circulation along the Rockall Hatton Plateau. The dashed line mark the major deep-water current (Labrador Sea Water: LSW), and the dotted line the intermediate depth Mediterranean Outflow Water (MOW)

builder *Lophelia pertusa* (Freiwald et al. 1997; Henriët et al. 1998; van Weering and shipboard scientific party 1998, 1999; De Mol et al. 2002). The presence of such mounds along the Rockall and Porcupine Bank, and the Porcupine Seabight is considered to be closely related to oceanographic conditions favorable for coral growth, of which nutrient supply, strong current activity, and slow sedimentation seem most important (Freiwald 2002).

During the GEOMOUND/ECOMOUND - Marion Dufresne cruise (2001) a set of gravity cores was obtained from several cold water coral mound provinces in the Porcupine Basin and Rockall Trough at water depth ranging from 610 m to 888 m (Fig. 1; Table 1) (van Rooij et al. 2001). The investigated deep-water corals were picked from those cores taken on the summit of carbonate mounds. All cores were taken in areas, where active cold-water coral growth was identified by sea floor

Table 1 Location and description of gravity and box cores from which cold water corals were sampled

Core	Site	Location	Depth [m]	Length [m]	SCOPIX report
MD01 2454 gravity	Top „unnamed“ Mound, Southwest Rockall Bank	55°31'N 15°39'W	747	2.73	Full of big coral chunks, alternating zones of coral density
MD01 2455 gravity	Top „unnamed“ Mound, Southwest Rockall Bank	55°33'N 15°40'W	637	1.93	Small coral fragments from 0 to 0.5 m / between 0.75 and 1.15 m coral abundance diminishes / rest large coral chunks
MD01 2459 gravity	Top Mound Perseverance, Northern Porcupine Seabight	52°18'N 13°03'W	610	10.79	Till 5.35 m full of big coral chunks with alternating density. Deeper parts of the core are bioturbated and show solely small coral fragments
MD01 2451 gravity	Top Mound Challenger, Western Porcupine Seabight	51°23'N 11°43'W	773	12.84	Complex sequence of coral abundance and coral free sediment (see Fig. 2 for details)
MD01 2463 gravity	Top Mound Thérèse Western Porcupine Seabight	51°26'N 11°46'W	888	10.75	Variable coral density and coral debris throughout the core

video imaging. MD01 cores were processed through X-ray imaging at University Bordeaux I (DGO UMR5805) providing us constraints on coral abundance. Figure 2 gives a representative example of the X-ray images for a core having significantly different coral abundance. Gravity core MD01-2459G close to the summit of Mound Perseverance (52°23' N, 13°03' W, 610 m bsl) is almost homogeneously filled with corals of different size and different species (*Lophelia pertusa*, *Madrepora oculata*, and *Desmophyllum cristagalli*) till 5.35 m core-depth. The first part of the core is richer in organic matter than the second part. This is indicated (0 - 5.35 m core depth) by the dark green colour of the sediment. Below corals seem absent on the X-ray image, but in fact corals are dissolved leaving skeleton footprints, carbonate rich sediments poor on organic matter behind. At the base of core MD01-2459G several pieces of a carbonate hardground layer were recovered. Hence, this core nicely demonstrates the development of at least the upper most part of a carbonate mound driven by coral growth on a hard substrate and coral alteration.

For $^{230}\text{Th}/\text{U}$ and ^{14}C dating solely corals showing almost no physicochemical alteration and bacterial destruction were picked from the unaltered section of the cores. None of the corals reflected a visible coating with manganese and iron oxides/hydroxides frequently observed on dead deep-water corals (Lomitschka and Mangini 1999; Cheng et al. 2000a; Goldstein et al. 2001). However, all investigated corals showed detrital contamination on the outer and inner surface of the skeleton. In addition, the corals calyx was mostly filled with carbonate and allumiosilicate

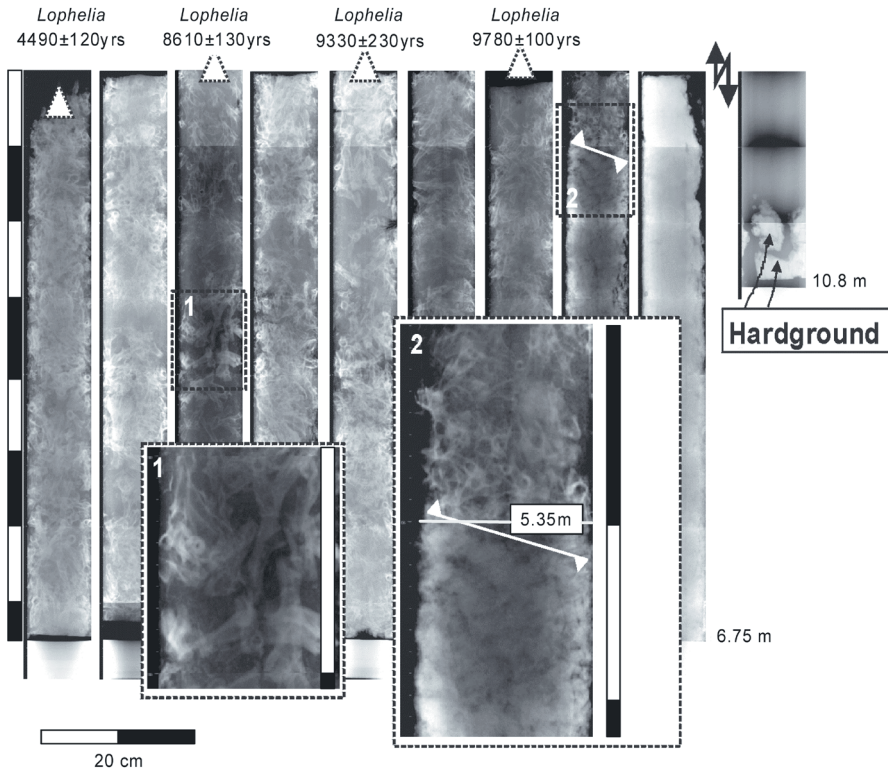


Fig. 2 X-Ray (SCOPIX) image of the sequence 0-6.75 m core depth and base of core MD01-2459G from the top of Mound Perseverance (Porcupine Seabight). The topmost 5.35 m of the core is filled with *Lophelia pertusa* and other coral species with variable density and coral size. Below 5.35 m almost no coral debris is visible in the X-Ray image. At the base of the core several pieces of a carbonate hardground are present. In the lower part of the figure section 1 zooms an area of large pieces of *Lophelia* corals (up to 8 cm length) and section 2 zooms on the transition from high deep-water coral density to sediment layers. Ages of *Lophelia* corals range from 4,500 years at the core top to 9,780 years in 4.5 m depth, indicating a Holocene growth episode for the entire core section. Actively growing corals were not found at the core top but were identified in close vicinity. Between 6.75 and 10.8 m core depth, the SCOPIX image is homogeneously grey as for the section 6.0-6.75 m, indicating absent dead corals and coral debris. In fact this section represents a carbonate rich sediment containing footprints of re-worked corals

sediments that needed to be removed prior to further investigation. To do this, we carefully scraped off the outer and inner surface of the corals calyx containing remains of organic tissue, and detritus. Then, the mechanically cleaned *Lophelia* calyxes were cut along their growth axis in three aliquots, of which the first one was powdered and processed through X-ray diffraction (XRD) to insure that samples consist of more than 99 % aragonite, otherwise further analyses was rejected. The remaining two aliquots were used for $^{230}\text{Th}/\text{U}$ and ^{14}C dating.

Mass spectrometric $^{230}\text{Th}/\text{U}$ dating and AMS ^{14}C dating

$^{230}\text{Th}/\text{U}$ age determination of 28 samples was carried out (Table 2). Sample weights of average 0.5 g were used. Mechanical cleaning of the corals was followed by a weak acid leach (diluted ascorbic acid + Na_2EDTA at 60 °C), ultrasound treatment, and several rinses with quartz distilled (QD) water to remove any remaining U-series

Table 2 Sample description, U series data, and $^{230}\text{Th}/\text{U}$ ages

	Depth (cm)	U (ppm)	$\delta^{234}\text{U}_m$ (‰)	Th (ppm)	$[^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}]$	$\delta^{234}\text{U}_0$ (‰)	$^{230}\text{Th}/\text{U}$ age (years)
MD01-2454 modern P1	0	4.019	145±4	0.0001	28	145±4	18±6
MD01-2454 Top	0	3.445	142±3	0.0031	27	142±3	470±140*
MD01-2454	30	4.811	145±2	0.0042	62	146±2	1450±120
MD01-2454	121	4.452	146±2	0.0014	394	148±2	3820±70
MD01-2454	150	3.378	145±3	0.0007	805	148±3	5090±80
MD01-2454	247	4.986	144±3	0.0318	49	148±3	8300±920*
MD01-2454	273	4.236	145±3	0.0037	339	149±3	9430±190
MD01-2454 cc 1	>273	3.405	144±3	0.0059	203	148±3	11000±380
MD01-2454 cc 2	>273	4.278	144±3	0.0114	130	149±4	10500±440
MD01-2455G top	0	4.043	144±11	0.0006	55	144±11	230±40
MD01-2455G	150	4.136	144±3	0.0077	178	148±3	10350±350
MD01-2455G	193	4.719	149±6	0.0001	5553	151±6	5490±175
MD01-2455G cc 2	>193	4.798	146±3	0.0036	341	149±4	8050±300
MD01-2459G	0	3.145	144±3	0.0004	1071	147±3	4490±120
MD01-2459	150	3.370	148±3	0.0018	515	152±3	8610±130
MD01-2459	300	3.578	143±2	0.0043	245	147±2	9330±230
MD01-2459	450	3.382	144±3	0.0001	12036	148±3	9780±100
MD01-2463G	0	3.909	148±9	0.0008	60	148±9	315±43
MD01-2451G	0	4.052	151±3	0.0210	22	152±3	2070±670*

$\delta^{234}\text{U}_m = ([^{234}\text{U}/^{238}\text{U}]_{\text{measured}} / [^{234}\text{U}/^{238}\text{U}]_{\text{equilibrium}} - 1) \cdot 1000$ with $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}_{\text{equilibrium}} = 54.89 \pm 0.1 \cdot 10^{-6}$. $\delta^{234}\text{U}_0$ and the $^{230}\text{Th}/\text{U}$ ages (seawater ^{230}Th corrected) were calculated using ISOPLLOT (Ludwig 2001). $[^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}]$ represent the activity ratio calculated from the measured isotopic ratio. $\Delta\delta^{234}\text{U}$ is given as 2σ uncertainty of counting statistics. Assuming that the modern coral of core MD01-2454G (modern Polyp 1) and the modern coral from core ENAM 9915 (0 cm depth) (Frank et al. 2004) have an age of less than 50 yrs one can reconstruct seawater $[^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}]$ by using the decay equation to calculate the ^{230}Th derived from U decay. Doing this we find $[^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}]$ ranging between 7 ± 3 and 13 ± 3 , in agreement with measured seawater $[^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}]$ of 10 ± 4 used to correct the $^{230}\text{Th}/\text{U}$ ages. * $^{230}\text{Th}/\text{U}$ ages are strongly affected by the seawater ^{232}Th correction. cc = core cutter sample

nuclides potentially adsorbed *via* authigenic Mn/Fe precipitation. Next, U and Th was extracted and purified utilizing standard ion exchanges chemistry as described by Frank et al. (2004). U and Th analyses were carried out on the Gif-sur-Yvette thermal ionization mass spectrometer (Finnigan MAT262). Repeated analyses of HU-1 (Ludwig et al. 1992) reference material measured over the course of coral data acquisition yielded an average [$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$] activity ratio of 0.9998 ± 0.0011 (2σ , $N = 29$) and a [$^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$] activity ratio of 1.0013 ± 0.0014 (2σ , $N = 12$), respectively. Activity ratios were calculated from measured atomic ratios using the decay constants of ^{238}U , ^{234}U , and ^{230}Th of $\lambda_{238} = 1.5515 \cdot 10^{-10} \text{ a}^{-1}$, $\lambda_{234} = 2.8263 \cdot 10^{-6} \text{ a}^{-1}$, $\lambda_{230} = 9.1577 \cdot 10^{-6} \text{ a}^{-1}$ (Cheng et al. 2000b), respectively. The 1σ standard deviation for U and Th standards processed through chemistry indicative of the reproducibility of measurements is $\pm 3 \text{ ‰}$ and $\pm 3.4 \text{ ‰}$, respectively.

Routinely measured chemical blanks within a set of 6 samples yield less than 100 pg ^{238}U and less than 70 pg ^{232}Th and are negligible.

AMS ^{14}C analyses were performed on 11 of the $^{230}\text{Th}/\text{U}$ dated corals (Table 3) following the procedure given in Frank et al. (2004). About $\sim 10 \text{ mg}$ of coral was

Table 3 ^{14}C ages of deep-sea corals, $\Delta^{14}\text{C}$ of corals and atmosphere and reservoir ages

Sample	$^{230}\text{Th}/\text{U}$ age CAL yr B.P.	^{14}C age (yrs B.P.)	$\Delta^{14}\text{C}_{\text{seawater}}$ (‰)	$\Delta^{14}\text{C}_{\text{atmosphere}}$ (‰)	R (yrs)
Mound, southwestern Rockall Bank					
MD01-2454 modern P1	-32 \pm 3	70 \pm 60	-13 \pm 7	126 \pm 20	
MD01-2454 Top	420 \pm 70	770 \pm 50	-44 \pm 10	6 \pm 6	410 \pm 100
MD01-2454 150cm	5050 \pm 30	5010 \pm 30	-13 \pm 5	56 \pm 4	540 \pm 80
MD01-2454 273cm	9380 \pm 80	8920 \pm 140	24 \pm 20	100 \pm 6	570 \pm 170
MD01-2454 cc1	10950 \pm 180	9880 \pm 90	99 \pm 26	142 \pm 15	310 \pm 220
MD01-2454 cc2	10450 \pm 210	10030 \pm 100	15 \pm 28	114 \pm 7	750 \pm 230
Mound, southwestern Rockall Bank					
MD01-2455 150cm	10300 \pm 160	9710 \pm 100	38 \pm 24	113 \pm 7	560 \pm 190
MD01-2455 193cm	5440 \pm 90	4920 \pm 70	46 \pm 13	78 \pm 5	240 \pm 110
Top Mound Perseverance, northern Porcupine Seabight					
MD01-2459 150cm	8560 \pm 50	8200 \pm 80	15 \pm 12	70 \pm 3	420 \pm 100
MD01-2459 300cm	9280 \pm 110	8620 \pm 80	51 \pm 17	97 \pm 5	360 \pm 140
MD01-2459 450cm	9730 \pm 50	9090 \pm 90	46 \pm 13	91 \pm 3	370 \pm 100

The $^{230}\text{Th}/\text{U}$ ages from Table 2 are given here with 1σ uncertainty and normalized to 1950 AD. The seawater $\Delta^{14}\text{C}$ ($\Delta^{14}\text{C}_{\text{SW}}$) values at 1σ were calculated from coral radiocarbon ages following the equation (1). $\Delta^{14}\text{C}_{\text{atmos}}$ at t_0 is obtained from the atmospheric radiocarbon calibration record (Stuiver et al. 1998). The R age at 1σ is derived from the $\Delta^{14}\text{C}_{\text{SW}}$ and $\Delta^{14}\text{C}_{\text{atmos}}$ values following equation (2)

picked from the cleaned *Lophelia* calyxes and rinsed in an ultrasonic bath, and then crushed into an agate mortar. The fine powder was then further cleaned by rinsing with a 0.01 N solution of HNO_3 . AMS ^{14}C dating was performed at the Gif-sur-Yvette Tandemron (Arnold et al. 1989). Blanks were obtained on a *Lophelia* coral dated >100,000 years by the $^{230}\text{Th}/\text{U}$ method, and yield a mean ^{14}C activity of 0.20 ± 0.05 pMC (apparent ^{14}C age $\sim 50,000$ yr).

Results

U-series data

The U concentrations of cold-water species *Lophelia pertusa* and *Madrepora oculata* vary strongly between 3.1 and 4.8 $\mu\text{g g}^{-1}$, but similar to U concentrations obtained on other species such as *Desmophyllum cristagalli* (Smith et al. 1997; Lomitschka and Mangini 1999; Cheng et al. 2000a; Goldstein et al. 2001). The U abundance is in average higher than the one of aragonite build up by surface water corals (2 - 3.5 $\mu\text{g g}^{-1}$) (Shen and Dunbar 1995), most likely representing low ambient seawater temperatures (8-10 °C) and low pH for aragonite precipitation within upper intermediate waters.

The initial $\delta^{234}\text{U}$ measured in cold-water corals range from 152 ‰ to 142 ‰ with analytical errors of average 2-4 ‰ (2 σ) (Table 2). The mean value of all samples is determined at 148.1 ± 2.4 ‰ (1 SD; Table 2), which closely matches recent seawater $\delta^{234}\text{U}$ values of 149.6 ‰ (Delanghe et al. 2002), and 146.6 ‰ (Robinson et al. 2004). It also cooperates with earlier seawater measurements of 145.1 ± 3.5 ‰ performed by Chen et al. (1986), taking into account systematic differences between laboratories and using the decay constants given by Cheng et al. (2000b). The corals $\delta^{234}\text{U}$ values are thus mostly within analytical error of modern seawater, indicating no detectable departure from U-series close system behaviour. Taking into account that X-ray diffraction did not show the presence of calcite or magnesium calcite, we conclude that re-crystallization of the corals is unlikely.

Measured ^{232}Th concentrations are small (< 4 ng g^{-1}) for most samples except two, such that a ^{232}Th and ^{230}Th contribution from detritus and seawater is small. However, any contribution of ^{232}Th and ^{230}Th from detritus and seawater affect the $^{230}\text{Th}/\text{U}$ age and will thus be considered for age estimation.

In the northeastern North Atlantic intermediate water at 500 to 1000 m depth, measured $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ activity ratios [$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$] vary between 6 (Moran et al. 1995) and 14 (Vogler et al. 1998). These values are close to seawater [$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$] of 7 ± 3 and 13 ± 3 reconstructed from two modern corals specimens (see captions of Table 2 for details). Thus, $^{230}\text{Th}/\text{U}$ ages need to be corrected for contamination with excess ^{230}Th from seawater. We used the average of the measured [$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$] of 10 ± 4 (Moran et al. 1995; Vogler et al. 1998), and propagated its uncertainty into the age error (Table 2). This correction is generally small, mostly within uncertainty of the uncorrected age estimates. However, two samples MD01-2454 (247 cm) and MD01-2451G (Top) show exceptional high ^{232}Th concentrations and age corrections and

age errors consequently larger.

Such a correction using seawater [$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$] for old corals is valid assuming that seawater is the only source of excess ^{230}Th . However, it would not be effective if excess ^{230}Th , without addition of ^{232}Th , is related to open system U-series behavior controlled by α -recoil processes (Thompson et al. 2003; Villemant and Feuillet 2003) as mentioned before. To investigate the accuracy of our age estimate the effect of such processes on the age determination was tested for the older corals, as corals younger than 1000 yrs are not sensitive to such long-term processes.

To do this we applied a correction model proposed by Villemant and Feuillet (2003) that corrects for re-distribution of U-series nuclides following loss or gain of U-series nuclides from recoil processes and that takes excess ^{230}Th into account. For surface water corals, fractionation (re-distribution) factors for ^{234}U (via ^{234}Th) and ^{230}Th , implemented in the age equation by Villemant and Feuillet (2003) (equation (5) (Villemant and Feuillet 2003)), range from $f_{234}=1.25$ to 0.85 following the measured variability of the U-isotopic composition in surface water corals of about 125,000 yrs age (Thompson et al. 2003; Villemant and Feuillet 2003).

By using seawater U isotopic composition of 148 ‰, and re-distribution factors f_{234} ranging from 1.05 to 0.95, we calculated open system U-series evolution curves and compared them to our data in Figure 3. Our data show no departure from close

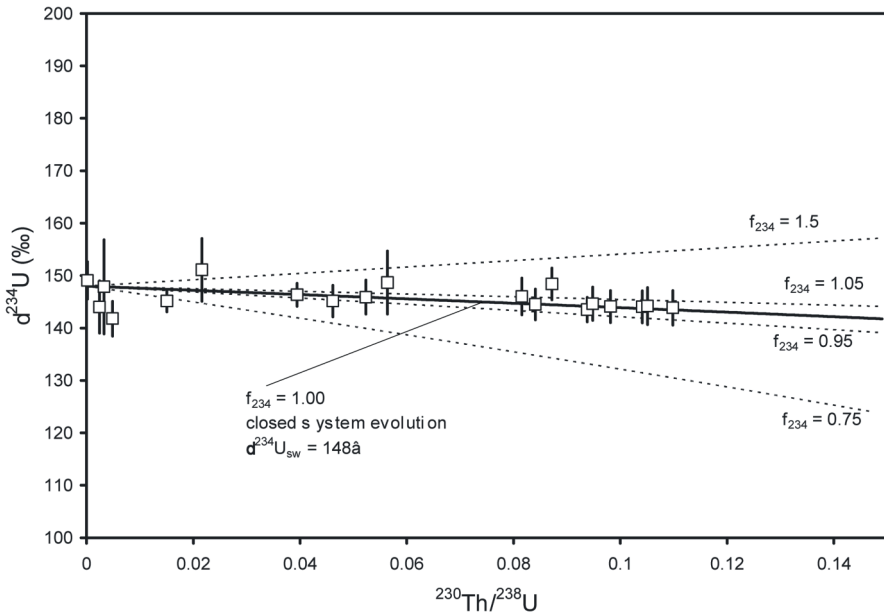


Fig. 3 U isotopic composition and [$^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$] activity ratio of deep-water corals. The solid line corresponds to the close system U-series evolution of the U-series system. The dashed line reflects the evolution of the U-series nuclides for an open system taking α -recoil re-distribution of ^{234}U and ^{230}Th into account (Villemant and Feuillet 2003). To calculate the closed system and open system U-series evolution lines we used a seawater $\delta^{234}\text{U}_{\text{SW}}$ of 148 ‰. The mean initial $\delta^{234}\text{U}$ of all coral samples is 148.1 ± 2.4 ‰ (1 σ SD)

system U-series evolution within error of measurements ($\pm 3\text{--}5\%$) and f_{234} values of 1.05 to 0.95. Thus, we conclude that α -recoil effects on the U-series behavior of the selected deep-water corals can be ruled out.

$^{230}\text{Th}/\text{U}$ ages and ^{14}C ages

$^{230}\text{Th}/\text{U}$ ages determined following the approach to correct for seawater [$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$] are given in Table 2 together with the open system $^{230}\text{Th}/\text{U}$ ages determined for the 4 samples mentioned above, showing a significant difference from seawater U-isotopic composition. In Table 3 $^{230}\text{Th}/\text{U}$ ages are referred to 1950 AD, in order to compare them later on to ^{14}C ages.

The deep-water corals yield $^{230}\text{Th}/\text{U}$ ages ranging from today to $\sim 11,000$ yrs (Table 2). Most of the gravity cores show a progressive increase of coral ages with core depth (Table 2). In contrast, core MD01-2455G shows an age inversion at 150 cm depth and an age range of 3000 years between the core base (193 cm depth) and the core cutter indicating at least one gap (Table 2).

From coral growth episodes obtained in gravity cores MD01-2454G on Rockall Bank and MD01-2459G at Porcupine Seabight, the sediment accumulation rate can be estimated to be ~ 0.34 mm per year or less (Fig. 4). Assuming *Lophelia pertusa*

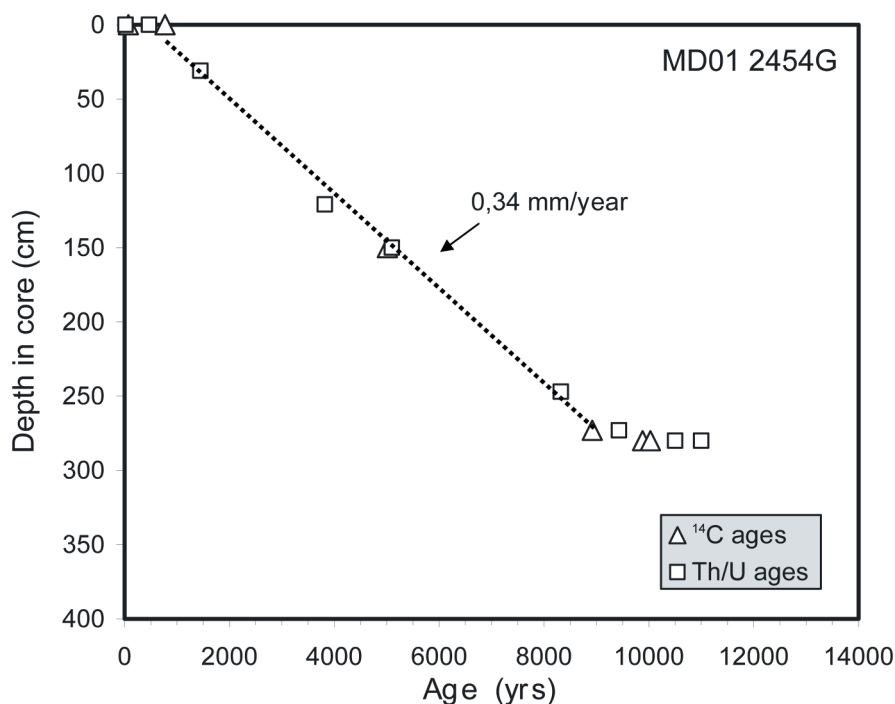


Fig. 4 $^{230}\text{Th}/\text{U}$ and ^{14}C ages of corals versus core depth for gravity core MD01-2454G from a Mound at Southwest Rockall Bank. Coral growth in vertical direction seems relatively regular over the past 9,000 yrs. The core is homogeneously filled with large *Lophelia* pieces with a sediment accumulation rate of 0.34 mm per year. Solely the base of the core exhibits a minor vertical extension rate as corals of different age are mixed at similar depth. Apparent ^{14}C ages are different from $^{230}\text{Th}/\text{U}$ age, as expected, but yield a similar sedimentation pattern

growth rates in the order of 2 to 7 mm per year (Wilson 1979), the coral development predominantly in horizontal but also in vertical direction seems the driving process for sediment accumulation on the investigated mounds.

The corals sampled at the surface of gravity cores show in general young ages (modern to a few hundred years) in agreement with the fact that cores were taken in areas of active coral growth and at the top of the mounds. Several modern *Lophelia* branches were collected at the surface of core MD01-2454G, of which one coral polyp was dated to 1983±6 AD, close to the date of collection (2001 AD; Table 3). Solely, the top of core MD01-2459G from Mound Perseverance bore corals of ~4500 years age. The lack of modern corals from this mound may simply reflect missing accessibility due to erosion, as Mound Perseverance is an 80 m high singular mound with steep flanks, and the core was taken close but slightly off the top.

¹⁴C ages obtained on corals from gravity core MD01-2454G, MD01-2455G, and MD01-2459G range from modern to 10,030 yrs and agree with the sediment accumulation pattern deduced from ²³⁰Th/U dating (see Fig. 4). One studied deep-water coral presents a modern ¹⁴C age (Table 3), as expected from the modern ²³⁰Th/U age. This indicates that this coral grew after the atmospheric nuclear weapon tests, which led to an atmospheric ¹⁴C increase by a factor of ~2 (Levin et al. 1992).

Discussion

The presented ²³⁰Th/U and ¹⁴C ages can now be used to study coral growth and sedimentation on the investigated carbonate mounds, and combined ¹⁴C and ²³⁰Th/U dating can be used to study upper intermediate water ventilation and circulation on Rockall Bank and in Porcupine Seabight.

Coral growth and mound formation

Sedimentary processes are complex and result from (1) deep-water coral growth in vertical and predominantly in horizontal direction, (2) degradation of the skeletal framework by various kinds of bioerosion, (3) internal sediment production and (4) the accumulation of allochthonous mud (Freiwald et al. 1997 and references therein). Furthermore, the sedimentary environment is affected by highly variable bottom water currents both in direction and velocity ranging from ~2.5 cm s⁻¹ to more than 15 cm s⁻¹, which result in frequent hiatuses and sediment as well as coral debris re-distribution along the mound slope and probably also on the mound top.

The topmost sediments on the investigated 5 mounds clearly reflect the Holocene development of coral colonies, associated fauna, and internal sediment production. From the gravity cores MD01-2454G and MD01-2459G we found continuous but irregular coral growth, with sedimentation rates in the order of 0.3 mm yr⁻¹ and less.

High bottom water currents result in frequent coral debris and sediment re-distribution as documented by the hiatus seen in core MD01-2455G on the summit of a mound at southwest Rockall Bank. This hiatus is indicated by an age inversion at 150 cm depth (Table 2).

Underneath the unaltered Holocene coral sequence, several cores indicate the

presence of deep-water corals (for example MD01-2459G, depth 5.35 m to 10.9 m), but corals are strongly altered (almost completely dissolved) inhibiting dating of these corals.

A process leading to such coral alteration could be organic matter burn down by oxidizing pore fluids, assuming that the initial organic matter to carbonate ratio was similar in both the altered and unaltered core sections. Organic matter consumption would yield elevated pore fluid CO_2 concentrations, which result in CaCO_3 dissolution, by which coral aragonite would be preferentially dissolved, compared to calcite. This core sequence and the coral alteration have to be further investigated, but for the moment timing of coral growth and alteration is not possible. Hence, deep-water corals may have developed during glacial episodes and could have been altered by degradation of organic matter. Alternatively, corals may have developed earlier, for example in previous interglacial periods, and were altered during the glacial, assuming glacial coral development was limited due to changes of ocean circulation and nutrient supply.

The later hypothesis is supported by sediments from Mound Thérèse (MD01-2463G), of which a *Lophelia* coral yield a $^{230}\text{Th}/\text{U}$ age of $\sim 250,000\text{yr}$ ($\delta^{234}\text{U}_0 = 150\text{‰}$) at 3 m core depth, while a core top sample yield a Holocene age (Table 1). A potential unconformity in this core is located at 1.8 m depth, probably reflecting erosion of Mound Thérèse. In addition, coral debris recovered from 4.5 m and 9.0 m depth on the summit of Mound Challenger (MD01-2451G) indicated ages larger than 150,000 years and a core top age of an unaltered coral of ~ 2000 years (Table 2), but here the coral skeletons fragments at depth were partly dissolved inhibiting precise U-series dating. Several significant changes in sediment properties can be seen in the X-ray image of this core (Fig. 5), indicating discontinuous coral growth and sedimentation. Hence, several metres of sediment on top of carbonate mounds do reflect several hundred thousand years of sedimentation and coral development, due to frequent mound erosion by high bottom currents.

From our dating results we can not rule out the presence of deep-water corals on Rockall Bank and in Porcupine Seabight during glacial episodes. But, it was suggested that ice advance and a weaker thermohaline circulation slows down the surface and upper intermediate water currents of the north-eastern North Atlantic or even inverts the shelf edge flow path (Rüggeberg et al. 2005). This could result in diminishing nutrient supply and would thus inhibit coral growth. Further south on the continental margin or deeper in the Rockall Trough, such effects should be much less profound, hence deep-water corals should be present also during glacial periods. $^{230}\text{Th}/\text{U}$ ages obtained on deep-water corals by Schröder-Ritzrau et al. (2005) confirm this hypothesis, as they found corals reflecting growth episodes during glacial stages 2, 3, and 4 further south on the eastern margin of the European shelf. To resolve in more detail the development of carbonate mounds on Rockall Bank and in Porcupine Seabight related to coral growth and diagenesis further geochronological studies and deep drilling of mounds are mandatory.

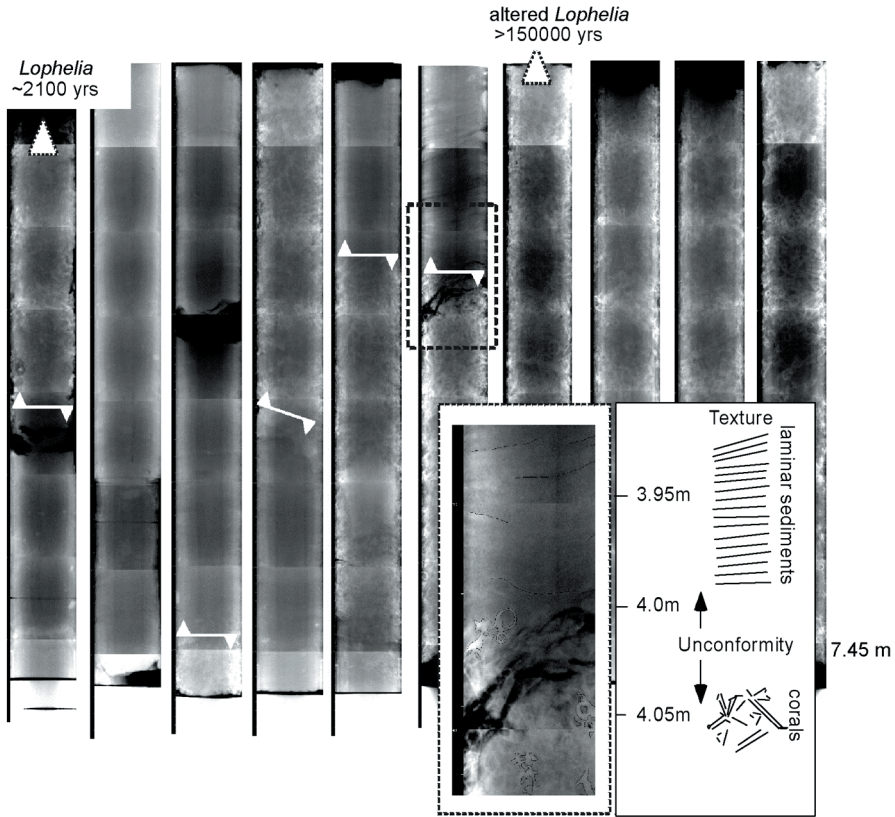


Fig. 5 SCOPIX image of core MD01-2451G from top Mound Challenger and zoom of an unconfmity at 4.0 m core depth, with laminar sediments on top of a sequence of high coral abundance. *Lophelia* corals from the deeper core section were not datable due to alteration of the coral skeleton and likely open-system U-series behavior. However, low $\delta^{234}\text{U}$ of 38 ‰ and [$^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$] ratios larger than 0.7, indicate ages most likely older than 150,000 years

Present and past ocean ventilation

To investigate past ocean ventilation we determined $\Delta^{14}\text{C}$ values and reservoir ages R for upper intermediate waters from the 11 corals having combined ^{14}C and $^{230}\text{Th}/\text{U}$ dating (Table 3). Then, upper intermediate water $\Delta^{14}\text{C}$ of the past 50 years is compared to the atmospheric $\Delta^{14}\text{C}$ (Nydal and Gislefoss 1996) (Table 3) and to surface water $\Delta^{14}\text{C}$ determined on an annual banded reef-coral from Florida (Druffel and Linick 1978) to demonstrate the sensitivity of deep-water coral $\Delta^{14}\text{C}$ in light of rapid atmospheric ^{14}C changes, such as ^{14}C injection into the atmosphere by the nuclear weapon tests. To study changes of ocean ventilation and circulation during the past 11,000 years we then compare the upper intermediate water $\Delta^{14}\text{C}$ with the atmospheric calibration record (Stuiver et al. 1998) and surface water $\Delta^{14}\text{C}$ determined on varved sediments from the Cariaco basin (Hughen et al. 1998, 2000), i.e. the marine calibration.

Figure 6 shows the comparison of $\Delta^{14}\text{C}$ of the modern atmosphere, subtropical surface Atlantic, and of upper intermediate water on Rockall Bank. The four $\Delta^{14}\text{C}$ values of the upper intermediate water represent $\Delta^{14}\text{C}$ from modern coral MD01-2454 P1 (Table 3) and from two corals (LOP.1 and LOP.2 top and base) of box core ENAM-9915 (Frank et al. 2004).

The deep-water corals monitor a rapid ^{14}C increase around 1970 AD as the increase is documented in a single *Lophelia* branch of 20 mm length (Frank et al. 2004), which corresponds to ~3-10 years of growth, adopting growth rate estimates of up to 2-7 mm per year by Wilson (1979). But, the ^{14}C increase is strongly buffered at ~730 m depth compared to the surface ocean with $\Delta^{14}\text{C}$ equal $\sim +60 \pm 10 \text{‰}$ (~1/4 of the surface ocean peak $\Delta^{14}\text{C}_{\text{atm}} \sim +210 \text{‰}$), reflecting the important contribution of ^{14}C depleted intermediate water (pre-anthropogenic $\Delta^{14}\text{C} \sim -69 \text{‰}$ (Frank et al. 2004)). Thus, eastern North Atlantic upper intermediate water $\Delta^{14}\text{C}$ is not as sensitive as surface water to such strong and rapid atmospheric ^{14}C changes even though strong vertical winter mixing (down to 1000 m depth (Holliday et al. 2000)) occurs. The

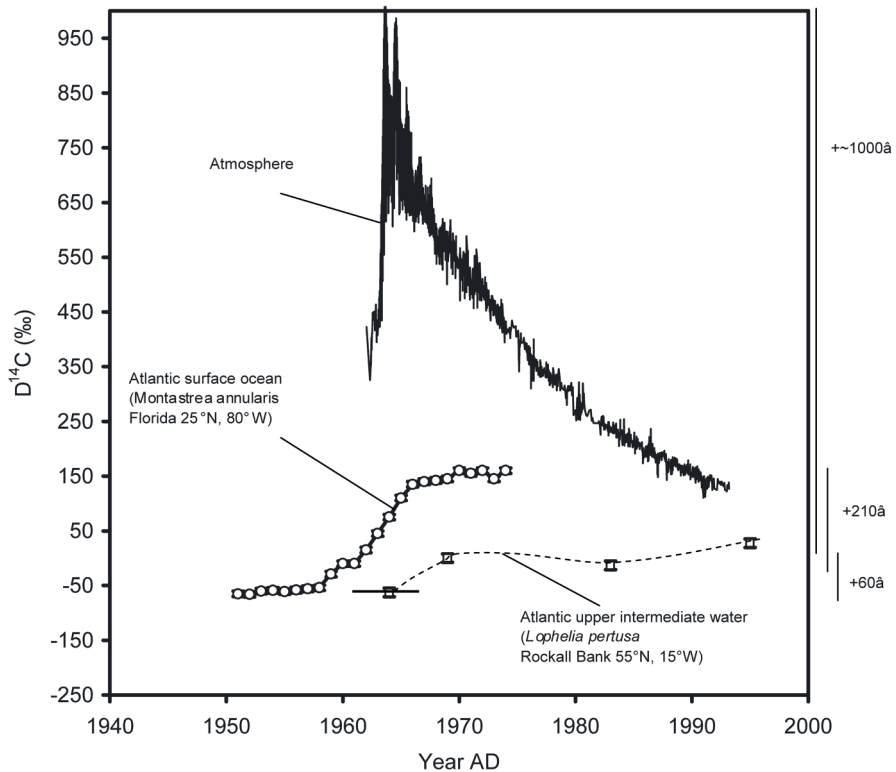


Fig. 6 Comparison of $\Delta^{14}\text{C}$ of modern deep-water corals with $\Delta^{14}\text{C}$ of a shallow-water coral from Florida (Druffel and Linick, 1978) and atmospheric $\Delta^{14}\text{C}$ (Nydal and Gislefoss, 1996). The bar on the right indicates the overall increase of $\Delta^{14}\text{C}$ in the three reservoirs: atmosphere, surface water, and upper intermediate water.

$\Delta^{14}\text{C}$ value of -13 ± 7 ‰ obtained from the modern coral MD01-2454 P1 living in 1983 ± 6 AD is in agreement with seawater measurements performed in 1981 in the nearby Iceland basin (TTONAS sta142 (Nydal and Gislefoss 1996)) as are the other modern corals (Frank et al. 2004).

Between 5500 CAL yrs BP and 5000 CAL yrs BP, the atmosphere and ocean surface show a long term decrease of $\Delta^{14}\text{C}$ by ~ 20 ‰ (Fig. 7). Two deep-sea corals having ages between 5,440 CAL yrs BP and 5,050 CAL yrs BP exhibit much stronger variations in $\Delta^{14}\text{C}$ of almost ~ 60 ‰ (Fig. 7), corresponding to reservoir ages of 240 ± 110 yrs at 5440 CAL yr BP and 540 ± 80 yrs at 5050 CAL yr BP (Table 3). A reservoir age of 240 years seems too low for upper intermediate water at 640 m depth on southwest Rockall Bank, as it is similar to the range of surface water reservoir ages determined on tropical corals ($R \sim 200$ to 450 yrs) (Bard et al. 1998). This coral comes from core MD01-2455G situated on a mound close to the slope of southwest Rockall Hatton Plateau, which has a well-documented hiatus and a disturbed core base. Hence the coral was likely re-distributed from upper depth

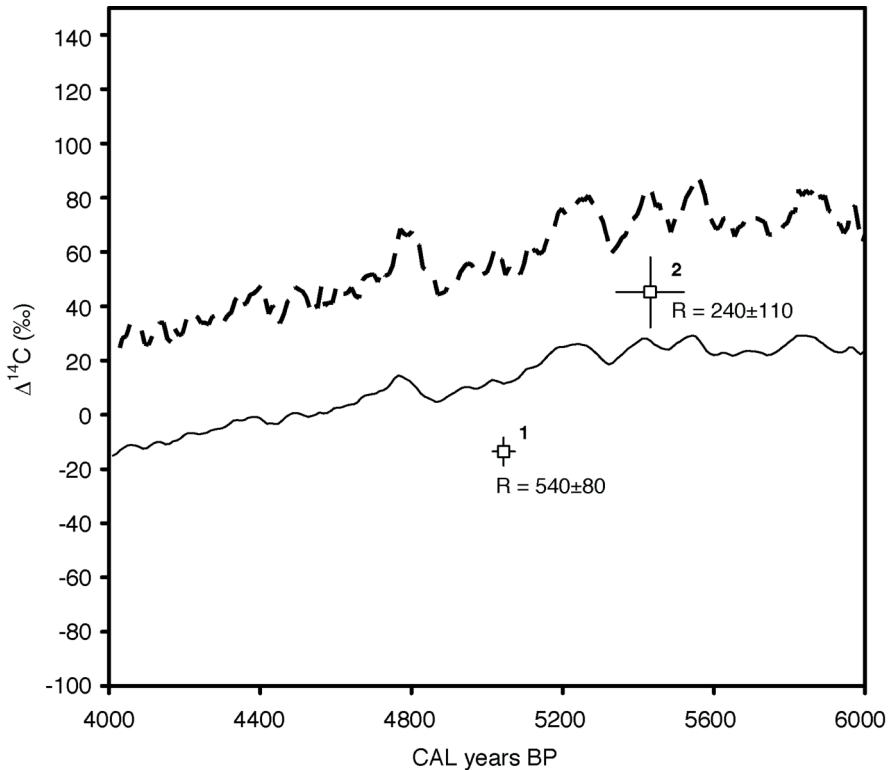


Fig. 7 Comparison of $\Delta^{14}\text{C}$ of deep-sea corals with $\Delta^{14}\text{C}$ from the marine (solid line) and atmospheric (dashed line) ^{14}C calibration (Stuiver et al. 1998). 1 is the coral at 150 cm depth in core MD01-2454G at 747 m water depth and 2 is the coral sampled at the core base of core MD01-2455G at 637 m water depth

as the slope of Rockall Hatton Plateau is steep rising to up to 400 m water depth. Hence, the low R value of this coral could in fact reflect the R value of the well mixing sub-surface to surface ocean in the Rockall Trough at 5,440 CAL yrs BP. The European climate of this episode is marked by more frequent droughts (Kalis et al. 2003), which indicate a lesser storm activity in the eastern north Atlantic compared to modern and Holocene climate optimum conditions. The low reservoir age of the sub-surface waters could thus result from less deep winter mixing, reducing the influence of ^{14}C depleted intermediate water at less than 640 m depth.

In contrast, the reservoir age of 540 years at 750 m depth agrees well with previously reported pre-anthropogenic reservoir ages ranging between 400 and 600 years for 725 m depth (Frank et al. 2004). Hence, this second coral clearly reflects modern like ocean circulation and ventilation patterns. In future, we will further investigate this time interval based on deep-water corals from cores MD01-2454G (740 m depth) and MD01-2459G (610 m depth in Porcupine Seabight) having an undisturbed coral record of this time span.

During the second step of the deglaciation and during the Holocene climate optimum from ~11,000 CAL yr BP to ~8,000 CAL yr BP, atmospheric and marine $\Delta^{14}\text{C}$ decrease by ~120 ‰ showing frequent secular variations in the order of ± 20 ‰ (Fig. 8). Deep-water corals yield $\Delta^{14}\text{C}$ values for the eastern North Atlantic upper intermediate waters about $\sim 10 \pm 10$ ‰ lower compared to surface water $\Delta^{14}\text{C}$, but having variations of similar amplitude (Fig. 8). Reservoir ages of the upper intermediate water yield an overall average of 490 ± 60 years, similar to the one determined for the pre-anthropogenic eastern North Atlantic ((Frank et al. 2004) and sample MD01-2454G Top). According to this, no sea surface ^{14}C gradient existed from the low to high latitudes in the North Atlantic Ocean, reflecting modern like hydrological patterns and surface to sub-surface water ventilation. It is also noteworthy that the 3 R values obtained from sediments of Mound Perseverance at 610 m depth in the Porcupine Seabight (MD01-2459G) are very constant over the Holocene climate optimum with an average of 380 ± 30 years, equal to pre-anthropogenic Atlantic surface water (Stuiver et al. 1998), indicative of well ventilated surface to sub-surface waters.

Conclusions

Coupled $^{230}\text{Th}/\text{U}$ and ^{14}C measurements were applied to *Lophelia pertusa* deep-sea corals from mound top sediments at intermediate depth on Rockall Bank and Porcupine Seabight. They provide new constraints on the carbonate mound evolution and further data points for pre-anthropogenic and Holocene $\Delta^{14}\text{C}$ and R values that contribute to a better knowledge of past changes of the North Atlantic ventilation and oceanic circulation.

None of selected deep-water corals at ~610 m to 888 m depth exhibited open-system behaviour with respect to their U and Th isotopes as they all present initial $\delta^{234}\text{U}$ values close to that of modern seawater. Moreover, it was possible to apply a

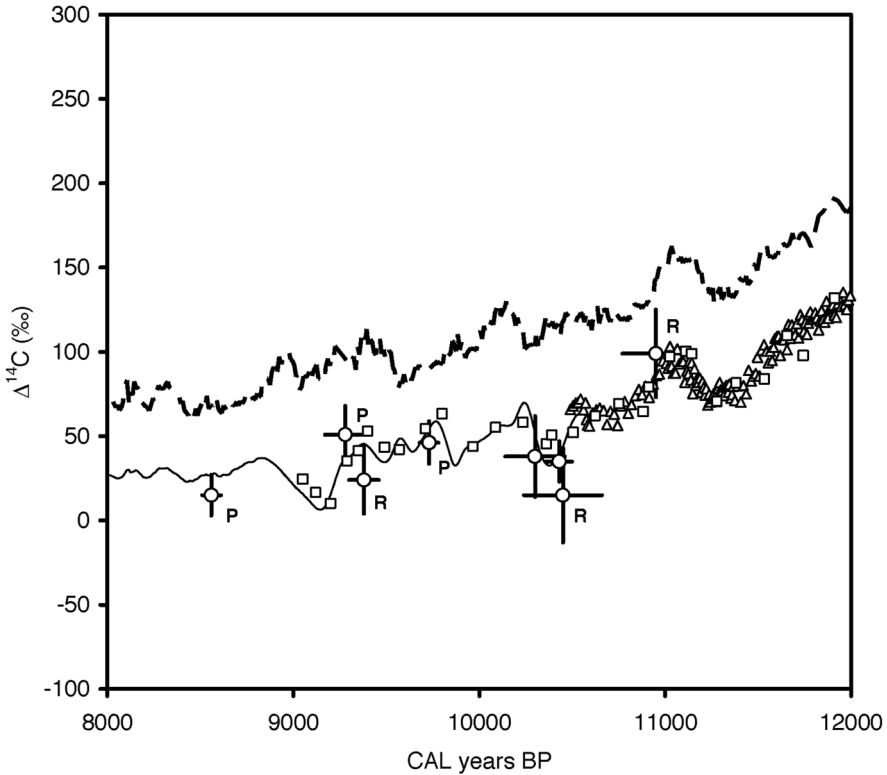


Fig. 8 Comparison of $\Delta^{14}\text{C}$ of deep-sea corals with $\Delta^{14}\text{C}$ from the marine (solid line) and atmospheric (dashed line) ^{14}C calibration (Stuiver et al. 1998), and $\Delta^{14}\text{C}$ from the Cariaco record (triangles and open squares) (Hughen et al. 1998, 2000). P represents corals from Mound Perseverance in the Porcupine Seabight at 610 m depth, while samples R are from two Mounds on Rockall Bank (637 and 747 m water depth)

reliable correction for “excess” non-radiogenic ^{230}Th based on the seawater $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ providing accurate $^{230}\text{Th}/\text{U}$ dating for a modern specimen. These deep-sea corals adequately recorded past changes of the $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ content of the North Atlantic upper intermediate waters.

Other corals yield ages between 10,950 CAL yr BP and 180 CAL yr BP. The tested model of open system U-series behavior indicated no detectable re-distribution of U-series nuclides due to α -recoil processes, with fractionation factors $1.05 > f_{234} > 0.95$. Thus, the robust skeleton of *Lophelia pertusa* deep-water corals seems less susceptible to such processes compared to surface water coral species.

Sedimentation and coral growth on the carbonate mounds was found to be complex and irregular, with sediment accumulation rates in the order of 0.3 mm yr^{-1} . Coral diagenesis and mound erosion are frequently observed, hence records are discontinuous.

Finally, the investigated corals provided evidence for a modern-like ocean-

atmosphere and surface to intermediate $^{234}\text{CO}_2$ exchange in the eastern North Atlantic during the Holocene, despite the fact that deglaciation was not terminated at the beginning of our record.

These results from sediments of the summit of carbonate mounds on the western North Atlantic margin demonstrate their potential for the reconstruction of continuous high resolution records on eastern North Atlantic ventilation and circulation related to climate and environmental change.

Acknowledgements

André Freiwald is greatly acknowledged for his helpful comments. This work was funded by the European Union (projects: ECOMOUND and GEOMOUND: EVK3-CT1999-00013 and -00016) and by the French Centre National de la Recherche Scientifique and the Commissariat à l'Energie Atomique. Norbert Frank received financial support from the European Union program Improving Human Research Potential (Marie-Curie fellowship: MCFI-2001-00302). We thank IPEV (Institut Polaires Français), the members and crew of the GEOMOUND Marion Dufresne cruise, for their excellent work recovering these unique sediment cores and deep-water corals presented here. This is LSCE contribution #1105.

References

- Adkins, JF, Cheng H, Boyle EA, Druffel ERM, Edwards RL (1998) Deep-sea coral evidence for rapid change in ventilation of the deep North Atlantic 15,400 years ago. *Science* 280: 725-728
- Arnold M, Bard E, Maurice P, Valladas H, Duplessy JC (1989) ^{14}C dating with the Gif-sur-Yvette tandemron accelerator: status report and study of isotopic fractionation in the sputter ion source. *Radiocarbon* 31: 284-291
- Bard E, Arnold M, Mangerud J, Paterne M, Labeyrie L, Duprat J, Mélières M-A, Sonstegaard E, Duplessy J-C (1994) The North Atlantic atmosphere-sea surface ^{14}C gradient during the Younger Dryas climatic event. *Earth Planet Sci Lett* 126: 275-287
- Bard E, Arnold M, Hamelin B, Tisnerat-Laborde N, Cabioch G. (1998) Radiocarbon calibration by means of mass spectrometric $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ and ^{14}C ages of corals: an updated database including samples from Barbados, Mururoa and Tahiti. *Radiocarbon* 40: 1085-1092
- Chen JH, Edwards RL, Wasserburg GJ (1986) ^{238}U , ^{234}U and ^{232}Th in seawater. *Earth Planet Sci Lett* 80: 241-251
- Cheng H, Adkins JF, Edwards RL, Boyle EA (2000a) U-Th dating of deep-sea corals. *Geochim Cosmochim Acta* 64: 2401-2416
- Cheng H, Edwards RL, Hoff J, Gallup CD, Richards DA, Asmeron Y (2000b) The half-lives of uranium-234 and thorium-230. *Chem Geol* 169: 17-33
- De Mol B, van Rensbergen P, Pillen S, van Herreweghe K, van Rooji D, McDonnell A, Huvenne V, Ivanov M, Swennen R, Henriot JP (2002) Large deep-water coral banks in the Porcupine Basin southeast of Ireland. *Mar Geol* 188: 193-231
- Delanghe D, Bard E, Hamelin B (2002) New TIMS constraints on the uranium-238 and uranium-234 in seawaters from the main ocean basins and the Mediterranean Sea. *Mar Chem* 80: 79-93

- Dickson B, Brown J (1994) The production of North Atlantic deep water: Sources, rates, and pathways. *J Geophys Res* 99: 12319-12341
- Druffel ERM, Linick TW (1978) Radiocarbon in annual banded coral rings of Florida. *Geophys Res Lett* 5: 913-916
- Ellett DJ, Martin JHA (1973) The physical and chemical oceanography of the Rockall Channel. *Deep-Sea Res* 20: 585-625
- Frank N, Paterne M, Ayliffe LK, Blamart D, van Weering T, Henriët JP (2004) Eastern North Atlantic deep-sea corals: tracing upper intermediate water $\Delta^{14}\text{C}$ during the Holocene. *Earth Planet Sci Lett* 219: 297-309
- Freiwald A (2002) Reef-forming cold-water corals. In: Wefer G, Billett D, Hebbeln D, Jørgensen BB, Schlüter M, van Weering T (eds) *Ocean Margin Systems*. Springer, Berlin Heidelberg, pp 365-385
- Freiwald A, Henrich R, Pätzold J (1997) Anatomy of a deep-water coral reef mound from Stjærnsund West Finnmark, northern Norway. *SEPM Spec Publ* 56: 141-162
- Goldstein SJ, Lea DW, Charabarty S, Kasharian M, Murrell MT (2001) Uranium-series and radiocarbon geochronology of deep-sea corals: implications for Southern Ocean ventilation rates and oceanic carbon cycle. *Earth Planet Sci Lett* 193: 167-182
- Henriët JP, De Mol B, Pillen S, Vanneste M, van Rooij D, Versteeg W, Croker PF (1998) Gas hydrate crystals may help build reefs. *Nature* 391: 648-649
- Holliday NP, Pollard RT, Read JF, Leach H (2000) Water mass properties and fluxes in the Rockall Trough 1975-1998. *Deep-Sea Res I* 47: 1303-1332
- Hughen KA, Overpeck JT, Lehman JS, Kashgarian M, Southon J, Peterson LC, Alley R, Sigman DM (1998) Deglacial changes in ocean circulation from an extended radiocarbon calibration. *Nature* 391: 65-68
- Hughen KA, Southon J, Lehman S, Overpeck JT (2000) Synchronous radiocarbon and climate shifts during the last deglaciation. *Science* 290: 1951-1954
- Kalis AJ, Merkt J, Wunderlich J. (2003) Environmental changes during the Holocene climate optimum in central Europe - human impact and natural causes. *Quaternary Sci Rev* 22: 33-79
- Levin I, Börsinger R, Bonani G, Francey R, Kromer B, Münnich KO, Suter M, Trivett NBA, Wölfli W (1992) Radiocarbon in atmospheric carbon dioxide and methane: global distribution and trends. In: Taylor RE, Long A, Kra R (eds) *Radiocarbon after four Decades: an interdisciplinary Perspective*. Springer, New York, pp 503-518
- Lomitschka M, Mangini A (1999) Precise Th/U-dating of small and heavily coated samples of deep-sea corals. *Earth Planet Sci Lett* 170: 391-401
- Ludwig KR (2001) *ISOPLLOT 2.49*. Berkeley Geochronolog Cent Spec Publ 1a, 58
- Ludwig KR, Simmons KR, Szabo BJ, Winograd IJ, Landwehr JM, Riggs AC, Hoffman RJ (1992) Mass-spectrometric ^{230}Th - ^{234}U - ^{238}U dating of the Devils Hole calcite vein. *Science* 258: 284-287
- Mangini A, Lomitschka M, Eichstädter R, Frank N, Vogler S, Bonani G, Hajdas I, Pätzold J (1998) Coral provides way to age deep water. *Nature* 392: 347
- Moran SB, Hoff JA, Buesseler KO, Edwards RL (1995) High precision ^{230}Th and ^{232}Th in the Norwegian Sea and Denmark by thermal ionization mass spectrometry. *Geophys Res Lett* 22: 2589-2592
- New AL, Smythe-Wright D (2001) Aspects of the circulation in the Rockall Trough. *Cont Shelf Res* 21: 777-810
- Nydal R, Gislefoss JS (1996) Further application of bomb ^{14}C as a tracer in the atmosphere and ocean. *Radiocarbon* 38: 389-406
- Robinson LF, Belshaw NS, Henderson GM (2004) U and Th concentrations and isotope

- ratios in modern carbonates and waters from the Bahamas. *Geochim Cosmochim Acta* 68: 1777-1789
- Rüggeberg A, Dorschel B, Dullo W-Chr, Hebbeln D (2005) Sedimentary patterns in the vicinity of a carbonate mounds in the Hovland Mound Province, northern Porcupine Seabight. In: Freiwald A, Roberts JM (eds) *Cold-water Corals and Ecosystems*. Springer, Berlin Heidelberg, pp 87-112
- Schröder-Ritzrau A, Mangini A, Lomitschka M (2003) Deep-sea corals evidence periodic reduced ventilation in the North Atlantic during the LGM/Holocene transition. *Earth Planet Sci Lett* 216: 399-410
- Schröder-Ritzrau A, Mangini A, Freiwald A (2005) U/Th-dating of deep-water corals from the Eastern North Atlantic and the Mediterranean Sea. In: Freiwald A, Roberts JM (eds) *Cold-water Corals and Ecosystems*. Springer, Berlin Heidelberg, pp 157-172
- Shen GT, Dunbar RB (1995) Environmental controls on uranium in reef corals. *Geochim Cosmochim Acta* 59: 2009-2024
- Siani G, Paterne M, Arnold M, Bard E, Métivier B, Tisnerat N, Bassinot F (2000) Radiocarbon reservoir ages in the Mediterranean Sea and Black Sea. *Radiocarbon* 42: 271-280
- Siani G, Paterne M, Michel E, Sulpizio R, Sbrana A, Arnold M, Haddad G (2001) Mediterranean sea surface radiocarbon reservoir age changes since the last glacial maximum. *Science* 294: 1917-1920
- Smith JE, Risk MJ, Schwarcz HP, McConnaughey TA (1997) Rapid climate change in the North Atlantic during the Younger Dryas recorded by deep-sea corals. *Nature* 386: 818-820
- Stuiver M, Polach H (1977) Discussion: Reporting of ^{14}C data. *Radiocarbon* 19: 355-363
- Stuiver M, Reimer PJ, Bard E, Beck JW, Burr GS, Hughen KA, Kromer B, Mc Cormac G, van der Plicht J, Spurk M (1998) Intcal98 radiocarbon age calibration: 24,000-0 cal BP. *Radiocarbon* 40: 1041-1083
- Thompson WG, Spiegelman MW, Goldstein SL, Speed RC (2003) An open-system model for U-series age determinations of fossil corals. *Earth Planet Sci Lett* 210: 365-381
- van Rooij D, Blamart D, Unnithan V (2001) Cruise-report MD123 Geosciences: Leg 2, part GEOMOUND. Porcupine Basin and Rockall Trough, off western Ireland, pp. 67
- van Weering T, Shipboard Scientific Party (1998) Shipboard report RV Pelagia, Cruise 64/124 Leg 2, A survey of the SE Rockall Trough and Porcupine margin. NIOZ, Texel, 26 pp
- van Weering T, Shipboard Scientific Party (1999) Shipboard cruise report RV Pelagia 64PE143: A survey of carbonate mud mounds of Porcupine Bight and S. Rockall Trough margins. NIOZ, Texel, 82 pp
- Villemant B, Feuillet N (2003) Dating open systems by the ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th method: application to Quaternary reef terraces. *Earth Planet Sci Lett* 210: 105-118
- Vogler S, Scholten J, van der Loeff MR, Mangini A (1998) ^{230}Th in the eastern North Atlantic: the importance of water mass ventilation in the balance of ^{230}Th . *Earth Planet Sci Lett* 156: 61-74
- White M, Mohn C, de Stigter H, Mottram G (2005) Deep-water coral development as a function of hydrodynamics and surface productivity around the submarine banks of the Rockall Trough, NE Atlantic. In: Freiwald A, Roberts JM (eds) *Cold-water Corals and Ecosystems*. Springer, Berlin Heidelberg, pp 503-514
- Wilson JB (1979) 'Patch' development of the deep-water coral *Lophelia pertusa* (L.) on Rockall Bank. *J Mar Biol Ass UK* 59: 165-177

Résumé

Les variations des eaux intermédiaires constituent un point important dans la compréhension des réponses de l'océan aux changements rapides du climat. Cependant, la variabilité de ces masses d'eau est encore peu documentée en raison du manque d'enregistrements fiables et pouvant être datés de manière précise. C'est pour répondre à cette attente que cette étude a été proposée : il s'agissait de développer l'utilisation des coraux profonds et en particulier de leur signal isotopique pour les reconstitutions paléo-océanographiques.

Dans un premier temps, une méthode de calcul des températures à partir des données isotopiques (C-O) des coraux a été mise au point. Cette méthode a été testée sur 6 coraux prélevés vivants dans différents sites où les conditions environnementales étaient connues (T-S). Une fois la méthode établie, elle a été appliquée, dans un deuxième temps, à une carotte sédimentaire du chenal de Rockall contenant des coraux. Le signal ainsi obtenu a permis de dégager la forte variabilité isotopique des coraux sur l'Holocène. Ce signal a été interprété en terme de fluctuations de la contribution des eaux à composante méditerranéennes par rapport aux eaux du Labrador selon des oscillations climatiques propres à l'Atlantique Nord. En parallèle de ces études, un grand nombre de datations ont été effectuées sur des coraux des différentes carottes de la marge irlandaise afin de définir le cadre stratigraphique représenté par ces coraux. Aucun corail d'âge glaciaire n'a été identifié sur ce site, dégageant ainsi la sensibilité de ce matériel aux variations paléo- environnementales. Un scénario de développement et de mise en place des coraux selon les conditions hydrographiques a été proposé pour expliquer la dynamique de croissance des monts carbonatés sur lesquels se développent les coraux de l'Atlantique Nord-Est. Par ailleurs, les datations au ^{14}C des foraminifères des carottes montrent la complexité de l'enregistrement sédimentaire pour ces sites de haute énergie et soulignent l'intérêt des coraux profonds pour reconstruire la variabilité rapide des eaux intermédiaires.

Mots-clés : Coraux profonds, Isotopes stables (C et O), Eaux intermédiaires, Monts carbonatés, Atlantique Nord.

Abstract

The interaction between the intermediate water masses and rapid climate changes is becoming a hot topic in paleoclimatology. However, the mechanisms involved in such connection are still to be explored due to the lack of reliable records. The aim of this study was to further develop the use of deep-water corals and their isotopic composition to reconstruct paleoceanographic variations of intermediate water masses.

First, the method recently proposed in the literature to retrieve paleotemperature from deep-water coral's isotopic composition has been reviewed and tested with six living deep-water corals. Second, the method has been applied to a long sediment core collected in the Rockall Bank (SE Ireland) and filled with corals skeletons. The observed isotopic variability of corals along the cores has been interpreted as changes in the relative contribution of the Mediterranean overflow water relative to the Labrador Sea water at intermediate depth within Rockall Trough. The connection with atmospheric signals shows that these changes might be the consequences of North-Atlantic-Oscillations-(NAO)-like variations occurring during the Holocene. Deep-water coral's sensitivity to environmental changes has been explored by high precision $^{230}\text{Th}/\text{U}$ dating of corals from four sediment cores collected on Rockall Bank and in Porcupine Seabight. No evidence has been found for coral growth during glacial periods at these sites and a scenario of coral's retreat to southern latitudes has been proposed according to results recently published. This scenario highlights the sensitivity of corals to hydrographic and climatic variations and its implications on the growth's dynamic of carbonate mounds. Besides, the comparison of co-located corals and foraminifers shows the complexity of the sedimentary pattern in the Rockall Bank and the Porcupine Seabight, as foraminifers are not coeval to coral growth and thus clearly indicate re-distribution of sediments in areas of high bottom water currents. This demonstrates the importance of developing new archives, such as deep-water corals, which can be precisely dated and monitor intermediate water composition for these high current speed environments on the shelf break if we are about to reconstruct intermediate water masses changes in the north-eastern North Atlantic.

Key-words : Deep-water corals, Stable isotopes (C-O), intermediate water masses, carbonate mounds, North Atlantic.